

Singulett/Triplett-Reaktivität von Aryl-alkyl-carbenen

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

von

SIEGFRIED KOPANNIA
aus Gelsenkirchen

Bochum 1989

Stimmwertigkeit-Reaktivität
von Aryl-alkyl-carbonen

DIPLOMATICA
der Fakultät des Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

STEFANIE KOPPENHA
die Kandidatin

Berichterstatter:

Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. W. R. Roth

Tag der mündlichen Prüfung:

2. Februar 1989

Bochum 1989

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Experimente wurden
in der Zeit von März 1986 bis Juni 1988 unter Leitung

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse

am Lehrstuhl für Organische Chemie II
der Ruhr-Universität Bochum
durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. W. Kirmse danke ich herzlich
für die Unterstützung und wissenschaftliche Anleitung
bei der Durchführung dieser Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

1.	Vorbemerkung	1
2.	Einleitung	2
3.	Erstellung und Begründung	3
3.1	1-Phasen-2-Phasen-3-Phasen-Systeme	4
3.1.1	Erklärung	4
3.1.2	Erklärung	4
3.1.3	Erklärung	4
3.2	Die 3-Phasen-Systeme	5
3.2.1	Erklärung	5
3.2.2	Erklärung und Analyse	5
3.2.3	Erklärung	5
3.3	12-Phasen-Systeme	6
3.3.1	Erklärung	6
3.3.2	Erklärung	6
3.3.3	Erklärung	6
3.4	Erklärung und Analyse	6
3.5	1-Phasen-2-Phasen-Systeme	7
3.5.1	Erklärung	7
3.5.2	Erklärung und Analyse	7
3.5.3	Erklärung	7
3.6	12-Phasen-2-Phasen-Systeme	8
3.6.1	Erklärung	8
3.6.2	Erklärung und Analyse	8
3.6.3	Erklärung	8

für meine Eltern
und
für Gabi

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
1. Einleitung	1
2. Aufgabenstellung	6
3. Reaktionen und Ergebnisse	
3.1 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-pentenyliden	9
3.1.1 Synthesen	10
3.1.2 Photolysen	13
3.1.3 Diskussion	17
3.2 (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden	22
3.2.1 Synthesen	23
3.2.2 Photolysen und Pyrolyse	28
3.2.3 Diskussion	31
3.3 (Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden	35
3.3.1 Synthese	35
3.3.2 Photolyse	38
3.3.3 Diskussion	38
3.4 Zusammenfassende Diskussion	40
3.5 1-Phenyl-3-butenyliden	45
3.5.1 Synthesen	45
3.5.2 Photolysen und Pyrolyse	47
3.5.3 Diskussion	50
3.6 (E)-1-Phenyl-3-pentenyliden	54
3.6.1 Synthesen	54
3.6.2 Photolysen und Pyrolysen	57
3.6.3 Diskussion	60

3.7	(Z)-1-Phenyl-3-pentenyliden	63
3.7.1	Synthesen	63
3.7.2	Photolysen und Pyrolyse	64
3.7.3	Diskussion	67
3.8	Zusammenfassende Diskussion	68
3.9	1-Phenyl-5-hexenyliden	78
3.9.1	Synthesen	78
3.9.2	Photolysen und Pyrolysen	80
3.9.3	Diskussion	82
3.10	Carbomethoxy-1-oxo-4-pentenyl-carben	87
3.10.1	Synthesen	88
3.10.2	Photolysen	89
3.10.3	Diskussion	91
4.	Zusammenfassung	94
5.	Experimenteller Teil	
5.1	Geräte und Betriebsbedingungen	97
5.2	Allgemeine Versuchsvorschriften	101
5.3	1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-pentenyliden	107
5.3.1	Synthese	107
5.3.2	Photolysen	112
5.3.3	Synthesen der Vergleichssubstanzen	115
5.3.3.1	(E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-(2-propenyl)- cyclopropan <u>30</u> und <u>31</u>	115
5.3.3.2	5-Methyl-4-phenyl-1,4-hexadien <u>37</u>	127
5.3.3.3	(E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethyl-1-ethenyl- cyclopropan <u>44</u> und <u>45</u>	131
5.3.3.4	5-Phenyl-4,4-dimethyl-1-penten <u>21</u>	136
5.3.3.5	5-Phenyl-5-methoxy-4,4-dimethyl-1-penten <u>20</u>	137

5.4	(E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden	139
5.4.1	Synthese	139
5.4.2	Photolysen und Pyrolysen	144
5.4.3	Synthesen der Vergleichssubstanzen	148
5.4.3.1	(Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-((E)-1-propenyl)- cyclopropan <u>74</u> und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1- ((Z)-1-propenyl)-cyclopropan <u>73</u>	148
5.4.3.2	(E)-2-Phenyl-1-methyl-1-((E)-1-propenyl)- cyclopropan <u>75</u> und (E)-2-Phenyl-1-methyl-1- ((Z)-1-propenyl)-cyclopropan <u>76</u>	154
5.4.3.3	(E)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien <u>80</u>	157
5.4.3.4	(Z)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien <u>83</u>	162
5.4.3.5	exo-4-Methyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-bicyclo [1.1.0]butan <u>89</u>	166
5.4.3.6	(E)- und (Z)-5-Phenyl-4,4-dimethyl-2-penten <u>95</u> und <u>96</u>	169
5.4.3.7	(E)-5-Phenyl-5-methoxy-4,4-dimethyl-2-penten <u>66</u>	172
5.5	(Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden	175
5.5.1	Synthese	175
5.5.2	Photolysen	186
5.6	1-Phenyl-3-butenyliden	188
5.6.1	Synthese	188
5.6.2	Photolysen und Pyrolysen	190
5.6.3	Synthesen der Vergleichssubstanzen	195
5.6.3.1	2-Phenyl-1,3-butadien <u>122</u>	195
5.6.3.2	4-Phenyl-1-buten <u>123</u>	198
5.6.3.3	4-Phenyl-4-methoxy-1-buten <u>125</u>	199
5.7	(E)-1-Phenyl-3-pentenyliden	201
5.7.1	Synthese	201
5.7.2	Photolysen und Pyrolysen	203
5.7.3	Synthesen der Vergleichssubstanzen	208

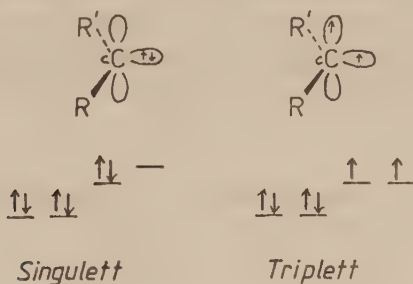


5.7.3.1	(Z,E)-, (Z,Z)-, (E,Z)- und (E,E)-1-Phenyl-1,3-pentadien <u>143</u> , <u>144</u> , <u>145</u> und <u>146</u>	208
5.7.3.2	(E)- und (Z)-2-Phenyl-1,3-pentadien <u>147</u> und <u>148</u>	212
5.7.3.3	(Z)-5-Phenyl-2-penten <u>150</u>	213
5.7.3.4	(E)-5-Phenyl-2-penten <u>154</u>	215
5.7.3.5	(E)-5-Phenyl-5-methoxy-2-penten <u>140</u>	219
5.8	(Z)-1-Phenyl-3-pentenyliden	221
5.8.1	Synthese	221
5.8.2	Photolysen und Pyrolyse	222
5.8.3	Synthesen der Vergleichssubstanzen	225
5.8.3.1	(Z)-5-Phenyl-5-methoxy-2-penten <u>160</u>	225
5.9	1-Phenyl-5-hexenyliden	227
5.9.1	Synthese	227
5.9.2	Photolysen und Pyrolysen	231
5.9.3	Synthesen der Vergleichssubstanzen	234
5.9.3.1	1-Phenyl-bicyclo[3.1.0]hexan <u>173</u>	234
5.9.3.2	(E)- und (Z)-1-Phenyl-1,5-hexadien <u>170</u> und <u>171</u>	235
5.9.3.3	6-Phenyl-1-hexen <u>174</u>	237
5.9.3.4	6-Phenyl-6-methoxy-1-hexen <u>169</u>	237
5.9.3.5	1-Phenyl-2,3-Diazabicyclo[3.3.0]octen-(2) <u>175</u>	239
5.10	Carbomethoxy-1-oxo-4-pentenyl-carben	240
5.10.1	Synthese	240
5.10.2	Photolysen	242
5.10.3	Synthesen der Vergleichssubstanzen	244
5.10.3.1	Versuch der Darstellung von 1-Carbomethoxy-8-oxo-2,3-diazabicyclo[3.3.0]octen-(2) <u>186</u>	244
5.10.3.2	1-Carbomethoxy-2-oxo-bicyclo[3.1.0]hexan <u>187</u>	244
6.	Literaturverzeichnis	246

1. Einleitung

Die Carbene gehören neben Carbanionen, Carbokationen und Radikalen zu den reaktiven Zwischenstufen der organischen Chemie.¹⁾

Wie Carbokationen²⁾ besitzen sie ein Elektronensextett, aber nur einen divalenten Kohlenstoff, was zu zwei verschiedenen elektronischen Konfigurationen der beiden nichtbindenden Elektronen führt. Diese beiden Elektronen besetzen entweder mit antiparallelem Spin ein sp^2 -Orbital und lassen dabei ein leeres p_z -Orbital übrig (Singulettcarben S), oder mit parallelem Spin jeweils ein Orbital (Triplettcarben T).

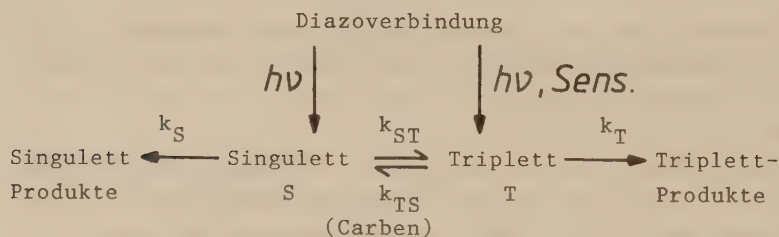


Der Tripletzustand ist wegen der Spinpaarungsenergie meist der energetisch günstigere Zustand und somit Grundzustand. Bei Halocarbonen dagegen ist der Singulettzustand Grundzustand.

Die Spinzustände unterscheiden sich außerdem durch den Winkel $R-C-R'$ ³⁾, der beim Triplet größer als beim Singulett ist. Für Phenylmethylen ist der Tripletgrundzustand durch ESR-Spektroskopie³⁾⁴⁾ und Schwingungsspektroskopie⁵⁾ gesichert. Beim einfachsten Carben Methylen beträgt die Singulett-Triplett-Energieaufspaltung $8-10 \text{ kcal/mol}$ ⁶⁾, beim Phenylmethylen $3-4 \text{ kcal/mol}$ ⁷⁾ und beim Diphenylmethylen $4-5,5 \text{ kcal/mol}$.⁸⁾

Im Fall der Arylcarbene ist die Dynamik des Singulett-Triplett-Überganges von entscheidender Bedeutung. Viele Bildungsweisen führen unter Spinnerhaltung primär zu Singulettcarbenen. Diese können vor einer Umwandlung durch Intersystem Crossing in ihren Triplettgrundzustand vollständig oder teilweise abreagieren. Da einige Arylcarbene mit einem Triplettgrundzustand sowohl Singulett- als auch Triplettprodukte liefern, wird ein Gleichgewicht zwischen beiden Spinzuständen angenommen.⁹⁾ Wesentliche Ausbeuten an Singulettprodukten können durch eine schnelle Einstellung des Singulett-Triplett-Gleichgewichts bewirkt werden. Obwohl der Triplettgrundzustand in hoher Konzentration vorliegt, ist der Singulettzustand oft erheblich reaktiver. Beispielsweise wurde am Diphenylcarben eine schnelle Singulett-Triplett-Äquilibrierung durch kinetische Untersuchungen (Flash-Photolysen mit Auflösungen im nano- und pico- Sekundenbereich) nachgewiesen.⁸⁾¹⁰⁾

Die Dynamik der Singulett-Triplett-Reaktivität wird durch folgendes Schema beschrieben:



Kinetische Daten, Energieunterschiede zwischen Singulett- und Triplett-niveau und Bindungswinkel von einigen Arylcarbenen im Vergleich zu Methylen sind in der Tabelle 1 zusammengefaßt.

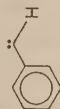
Tabelle 1:

Carben	k_{ST} [s ⁻¹]	k_{TS} [s ⁻¹]	$K=k_{ST}/k_{TS}$	k_S (MeOH) [M ⁻¹ s ⁻¹]	k_T (DPDM) [M ⁻¹ s ⁻¹]	ΔE_{ST} [kcal/mol]	χ^T 	χ^S 	Lit
M	$\leq 8 \times 10^8$					8-10	135°	104°	6,11,62
PM						3-4	125°	103°	7a
PE						4,7	139,2°	109,6°	7b
DPM						≤ 3	140°		87
						5,4 [±] 1			10,14
						4,1x10 ⁶			8a,12
						2,2 [±] 0,6x10 ³			8d,13
FL						3,4x10 ⁷			8c
						4,6 [±] 0,2			
						3,2 [±] 0,3			
						4,6 [±] 0,3			
						$< 1,9$	110°		15,16
BFL						$< 2,0$			17
BA						$< 1,0$			18
						$> 5,2$	120°		11

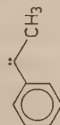
M =



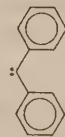
PM =



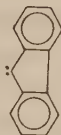
PE =



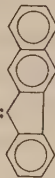
DPM =



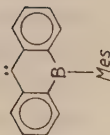
FL =



BFL =



BA =



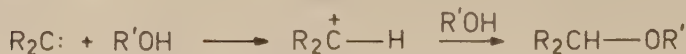
Skell und Woodworth ¹⁹⁾ postulierten für die Beziehungen zwischen Spinzustand und chemischen Verhalten der Carbene, daß nur Singulettcarbene zu synchronen Einschleibungs- und Additionsreaktionen fähig sind. Bei Triplettcarbenen muß auf dem Weg zum Produkt eine Spin-Umkehrung erfolgen; deshalb können sie nur mehrstufig reagieren. Folgende Kriterien wurden für das chemische Verhalten von Singulett- und Triplettcarbenen entwickelt:

- a) Singulettcarbene addieren sich an Olefine stereospezifisch, Triplettcarbene nicht stereospezifisch.
- b) Triplettcarbene reagieren mit 1,3-Dienen schneller als mit Monoolefinen.
- c) Singulettcarbene reagieren mit C-H-Bindungen unter Einschleibung, Triplettcarbene unter Abstraktion.

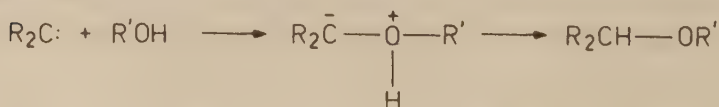
Die Lebensdauer einer Diradikal-Zwischenstufe bei der Triplett-Addition muß zur freien Rotation um C-C-Bindungen ausreichen; sie wird durch Mesomeriestabilisierung erhöht.

Für die Etherbildung aus Carben und Alkohol, die aufgrund experimenteller Befunde dem Singulettcarben zugeschrieben wird, ²¹⁾²²⁾ werden drei mögliche Mechanismen diskutiert:

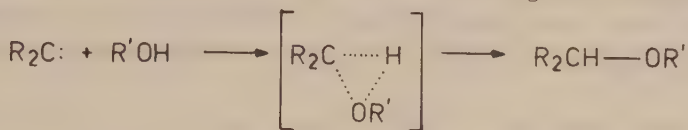
- a) Carbenprotonierung, die bei nukleophilen Carbenen und hinreichender Acidität des Lösungsmittels zu erwarten ist



- b) Ylid-Mechanismus, der den Angriff eines elektrophilen Carbens auf das Sauerstoffatom des Alkohols beinhaltet



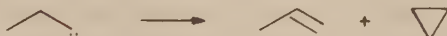
c) direkte Carbeninsertion in die OH-Bindung des Alkohols



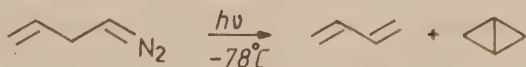
Durch experimentelle Befunde werden die ersten beiden Mechanismen gestützt.²¹⁾²³⁾²⁴⁾

Durch eine Erhöhung der Elektronendichte am Carbenkohlenstoff durch Donorsubstituenten und durch Einbeziehung der nichtbindenden Orbitale in elektronenreiche konjugierte π -Systeme steigt die Nukleophilie, was bei Arylcarbenen beobachtet wird.

Neben den intermolekularen Reaktionen mit geeigneten Partnern lassen auch intramolekulare Carbenreaktionen Rückschlüsse auf das chemische Verhalten der Carbene zu. Voraussetzung dafür sind geeignete reaktive Stellen am Carben-Molekül wie C-H-Bindungen bei Alkylcarbenen oder C=C-Bindungen bei Alkenylcarbenen. So reagieren Alkylcarbene bevorzugt mit β - und γ -C-H-Bindungen unter Bildung von Olefinen und Cyclopropanderivaten.¹⁾



Aus Allylcarbenen entstehen durch intramolekulare Addition Bicyclobutane. So führt die Photolyse von 4-Diazobuten in Heptan bei -78°C zu Butadien und Bicyclobutan im Verhältnis 5:1.²⁰⁾



Intramolekulare Reaktionen von Arylcarbenen sind bisher weniger untersucht worden. Bekannt ist die Insertion des Phenylmethylcarbens bzw. Phenylethylcarbens, wobei Styrol bzw. 1-Phenylpropen gebildet werden,²⁵⁾ und die Insertion in die C-H-Bindungen einer Seitenkette in ortho-Stellung.²⁶⁾ Die

Addition an C=C-Bindungen einer Seitenkette in ortho-Position findet nur statt, wenn sich die isolierte oder konjugierte Doppelbindung in δ, ϵ -Position zum Carbenkohlenstoff befindet.²⁴⁾

Aus dem Ergebnis der Konkurrenz zwischen intermolekularer Reaktion des Singulettcarbens mit Methanol und intramolekularer Addition des Triplettcarbens folgt, daß die Etherbildung ungefähr 7-11mal schneller als das Intersystem Crossing zum Triplett ist.²⁴⁾

Aryl-Ethenyl-Carbene reagieren in protischen Lösungsmitteln einerseits sehr schnell intramolekular, andererseits werden sie protoniert und liefern die entsprechenden Alkohole bzw. Methylether.²³⁾

2. Aufgabenstellung

In der vorangegangenen Diplomarbeit²⁷⁾ wurde aus 1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-buten-1-on das Tosylhydrazon und dessen Natriumsalz 1 hergestellt. Die Ergebnisse der Photolysen von 1 in Diglyme, Methanol und Wasser sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Durch Insertion entstehen aus dem Carben 3 (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-ethenylcyclopropan 4 und 5, während durch 1,2-Ethenylverschiebung 3-Phenyl-4-methyl-1,3-pentadien 6 gebildet wird.

Bei der sensibilisierten Photolyse entsteht außerdem 4-Phenyl-3,3-dimethyl-1-buten 7 durch Wasserstoffabstraktion. In den protischen Medien Methanol und Wasser werden zusätzlich der Methylether 8 und der Alkohol 9 gefunden.

Es entstehen weder 10 und 11 durch Methylwanderung noch der Bicyclus 12 durch Addition an die Doppelbindung.

Die ähnlichen Ergebnisse Triplett-sensibilisierter Photolysen sprechen für ein schnelles Singulett-Triplett-Gleichgewicht beim Carben 3.

Im ersten Teil meiner Arbeit sollte nun untersucht werden, ob Diene des Typs 6 aus Tripletcarbenen durch eine mehrstufige Reaktion gebildet werden und, falls Bicyclen des Typs 12 gefunden werden, ob diese durch eine nichtstereospezifische Addition aus Tripletcarbenen oder durch eine stereospezifische Addition aus Singulettcarbenen entstehen.

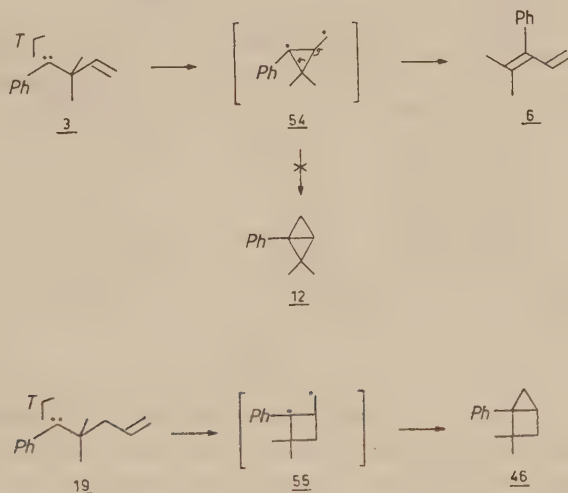
Im zweiten Teil sollte die Wasserstoff-Verschiebung anstelle der X-C-H-Insertion als Konkurrenzreaktion zu Umlagerung und Addition untersucht werden. Durch Vergleich der Ergebnisse direkter und sensibilisierter Photolysen sollte die Umwandlung zwischen Singulett- und Tripletcarbenen mit den intramolekularen Reaktionen korreliert werden.

3. Reaktionen und Ergebnisse

3.1 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-pentenyliden

Bei der Photolyse von 1 wurde auch 3-Phenyl-4-methyl-1,3-pentadien 6 gebildet, das durch eine mehrstufige Reaktion aus dem Triplettcarben 3 entstehen könnte. Dagegen wurde die Bildung des Bicyclus 12 nicht beobachtet.²⁷⁾ Wenn die Doppelbindung sich aber in γ/δ -Position befindet, sollte die Dienbildung aus dem Diradikal 55 erschwert sein und sich möglicherweise der Bicyclus 46 bilden.

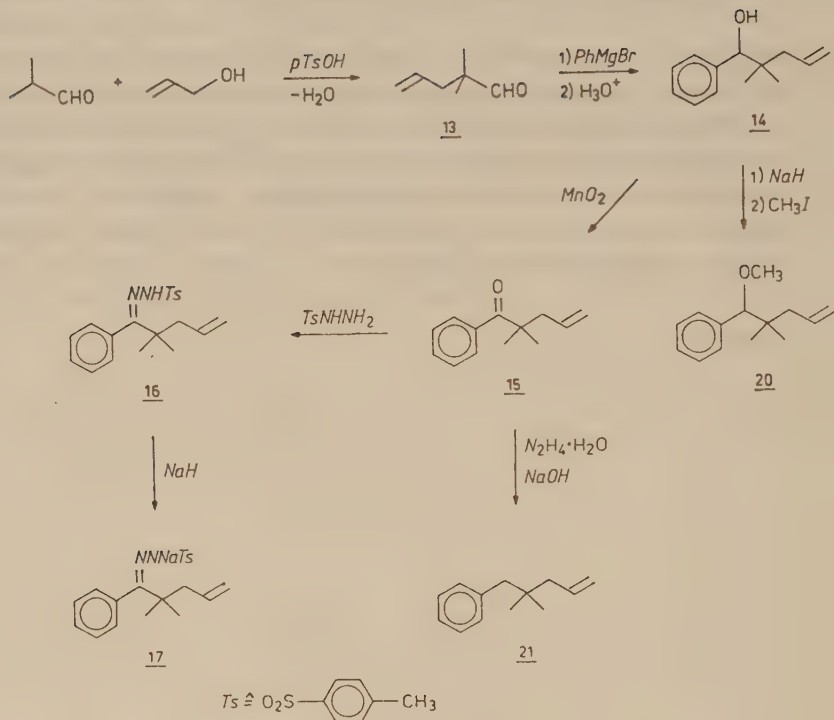
Schema 2:



Durch eine weitere CH_2 -Gruppe in β -Stellung zum Carbenkohlenstoff kann nun auch die Konkurrenz der C-H-Insertion untersucht werden.

3.1.1 Synthesen

Schema 3:

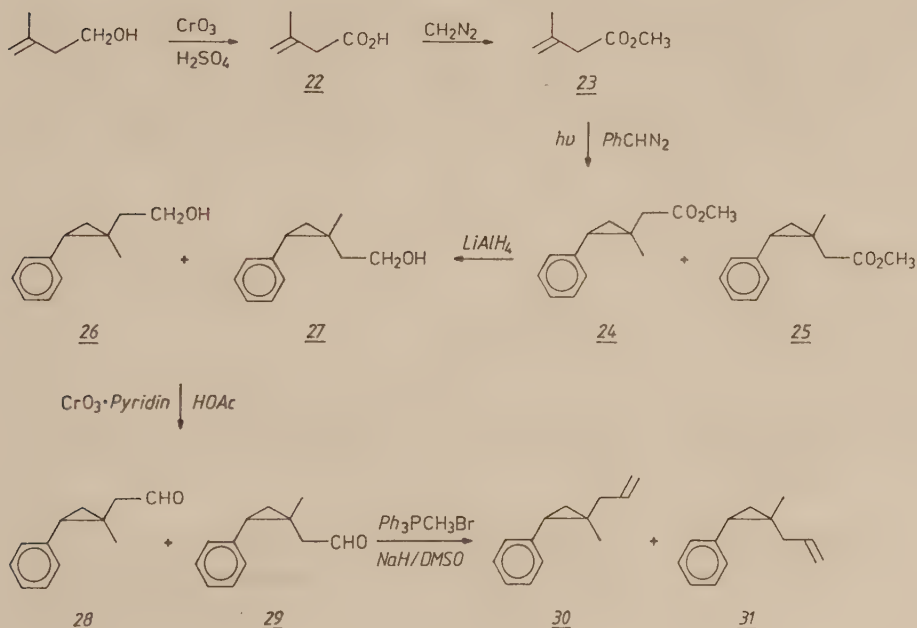


2,2-Dimethyl-4-pentenal **13**, das säurekatalysiert aus Iso-butylaldehyd und Allylalkohol entsteht,²⁸⁾ reagiert in einer Grignard-Reaktion mit Phenylmagnesiumbromid zu 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-ol **14**.²⁹⁾ Oxidation mit Braunstein liefert 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-on **15**,³⁰⁾ woraus das Tosylhydrazon **16** und dessen Natriumsalz **17** gewonnen wird. Aus **14** erhält man durch Williamson-Veretherung 5-Phenyl-5-methoxy-4,4-dimethyl-1-penten **20**³¹⁾ und aus **15** durch Wolff-Kishner-Reduktion 5-Phenyl-4,4-dimethyl-1-penten **21**.

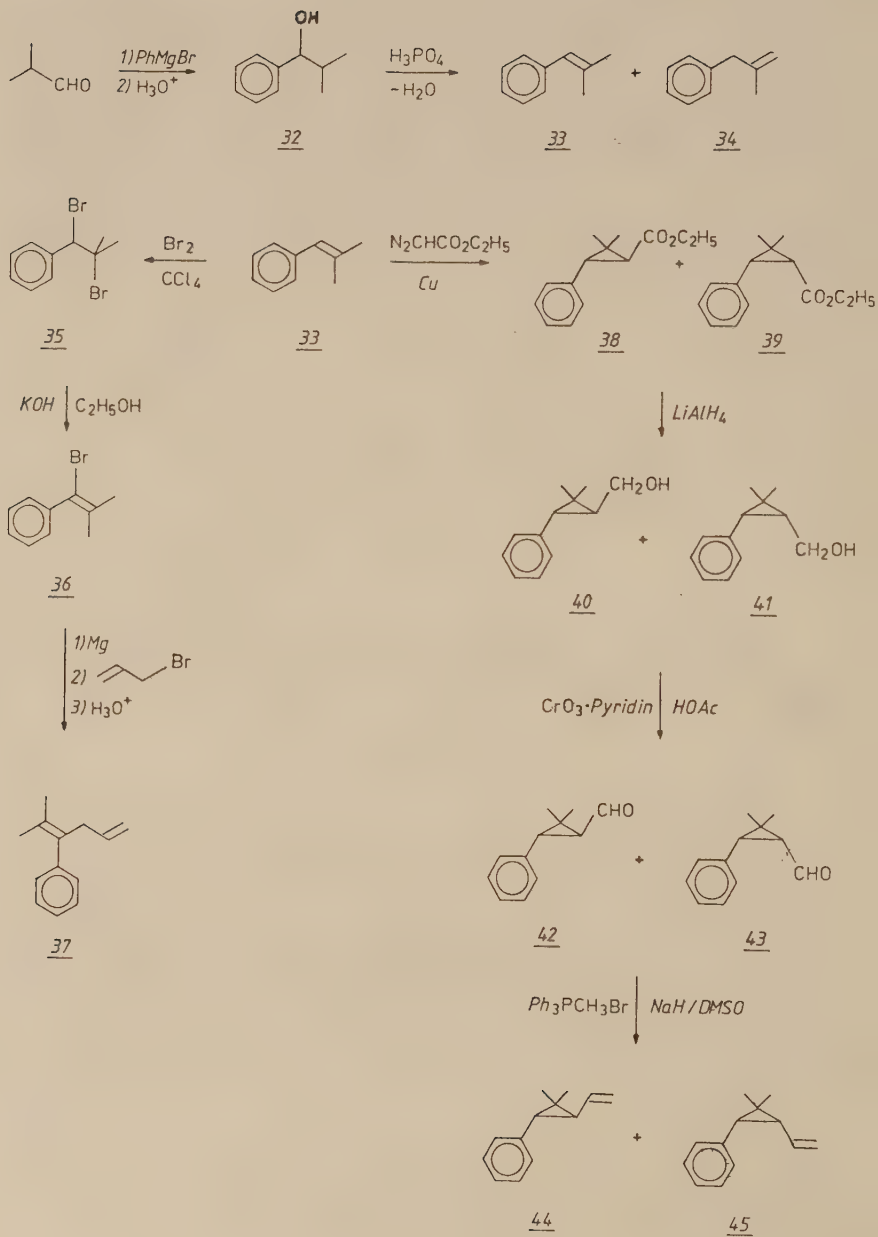
Durch Oxidation mit Jones-Reagenz erhält man aus 3-Methyl-3-buten-1-ol 3-Methyl-3-butensäure **22**,³²⁾ die mit Diazomethan in 3-Methyl-3-butensäuremethylester **23** überführt wird.³³⁾

Photolyse von 23 mit Phenyldiazomethan liefert ein Gemisch von (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-cyclopropanessigsäuremethylester 24 und 25,³⁴⁾ das mit Lithiumaluminiumhydrid zu (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-(2-hydroxyethyl)cyclopropan 26 und 27 reduziert wird. Man oxidiert 26 und 27 mit Chromtrioxid/Pyridin in Eisessig zu (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-cyclopropanacetaldehyd 28 und 29. Wittig-Reaktion mit Triphenylmethylphosphoniumbromid führt schließlich zu (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-(2-propenyl)cyclopropan 30 und 31, die durch PGC getrennt werden.

Schema 4:



Schema 5:



Durch eine Grignard-Reaktion aus Phenylmagnesiumbromid und Isobutyraldehyd entsteht 1-Phenyl-2-methyl-1-propanol 32,³⁵⁾ das mit Phosphorsäure zu 1-Phenyl-2-methyl-1-propen 33 dehydratisiert wird.³⁵⁾ Als Nebenprodukt bildet sich zu 5% 3-Phenyl-2-methyl-1-propen 34. Man addiert Brom an 33, kocht das entstandene Dibromid 35 mit ethanolischer KOH und erhält so 2-Methyl-1-Brom-1-phenyl-1-propen 36.³⁵⁾ Wurtz-Reaktion von 36 mit Allylbromid liefert 5-Methyl-4-phenyl-1,4-hexadien 37.

Aus 33 erhält man mit Diazoessigsäureethylester kupferkatalysiert (E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethyl-cyclopropancarbonsäureethylester 38 und 39,³⁶⁾ die mit Lithiumaluminiumhydrid zu ((E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethylcyclopropyl)methanol reduziert werden.³⁷⁾ Man oxidiert die Alkohole mit Chromtrioxid/ Pyridin in Eisessig zu (E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethylcyclopropancarboxaldehyd 42 und 43.³⁷⁾ Wittig-Reaktion mit Triphenylmethylphosphoniumbromid führt zur Bildung von (E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethyl-1-ethenyl-cyclopropan 44 und 45. Die beiden Isomeren lassen sich nicht trennen.

3.1.2 Photolysen

Das Tosylhydrazon 16 wird in 0,2M Natriummethanolatlösung und das Natriumsalz 17 in Diglyme direkt und sensibilisiert beleuchtet. Bei den Photolysen in Natriummethanolatlösung wird zusätzlich die Sensibilisatorkonzentration variiert. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 und im Schema 6 zusammengefaßt.

Alle Reaktionsprodukte werden als Vergleich synthetisiert (siehe 3.1.1); zusätzlich können 30 und 31 aus einer präparativen Belichtung durch PGC abgetrennt und charakterisiert werden.

Als Sensibilisator wird hier, wie auch bei den folgenden Systemen, Benzophenon verwendet, dessen anzuregender $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei 330nm ($\epsilon=150$)³⁸⁾ liegt. Seine Triplettenergie beträgt 69kcal/mol³⁹⁾ und die Geschwindigkeitskonstante für den Intersystem Crossing Schritt liegt bei 10^{11} s^{-1} .³⁹⁾

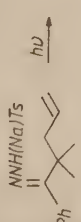
Benzophenon ist schon häufig zur Sensibilisierung von Aryldiazoverbindungen eingesetzt worden.⁴⁰⁾

Bei den sensibilisierten Belichtungen ist eine zweifache Anregung notwendig. Die Strahlung muß den Sensibilisator anregen und die photochemische Bamford-Stevens-Reaktion⁴¹⁾ induzieren. Dies erreicht man mit einem Hg-Dampfstrahler mit Breitbandcharakteristik,⁴²⁾ was dazu führt, daß sensibilisierte und direkte Photolyse miteinander konkurrieren. Deshalb variiert man bei den sensibilisierten Photolysen die Sensibilisatorkonzentration.

Die absoluten Produktausbeuten nehmen bei den sensibilisierten Belichtungen stark ab. Dies wird auch bei den folgenden Systemen gefunden. Außerdem beobachtet man eine schnellere Zersetzung der Diazoverbindungen. Dieser Effekt ist auch in der Literatur bekannt.^{40a)}

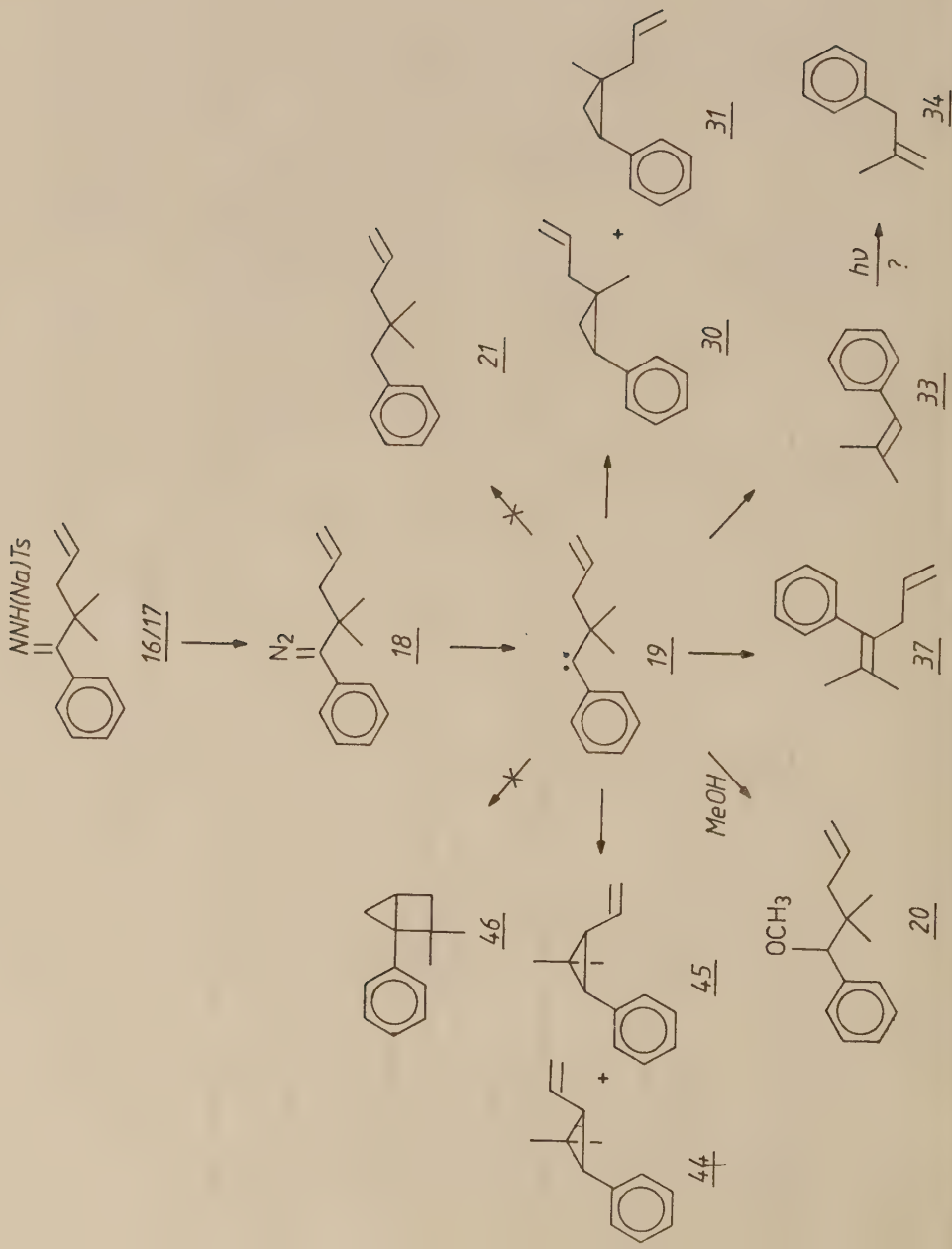
Schließlich wird noch die Zeitabhängigkeit der sensibilisierten Belichtung von 16 in Natriummethanolatlösung untersucht, um eventuelle Folgereaktionen der Carben-Produkte kennenzulernen. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle auf Seite 114 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

	(34)	(33)	(44)	(37)	(31)	(45)	(30)	(20)	abs. Aus- beute / %
Diglyme	-	0,9	6,9	3,1	32,9	1,2	55,0	-	60,0
Diglyme + 0,2M Ph ₂ CO	-	10,8	2,8	9,6	20,6	1,4	54,8	-	14,8
0,2M NaOMe/MeOH	-	1,5	3,6	5,8	11,2	2,4	12,7	62,8	50,0
0,2M NaOMe/MeOH + 0,1M Ph ₂ CO	0,9	3,7	0,8	5,9	6,0	1,0	8,0	73,7	27,0
+ 0,2M Ph ₂ CO	2,3	6,7	1,0	6,8	4,5	2,0	7,4	69,3	22,0
+ 0,4M Ph ₂ CO	3,6	8,4	0,6	6,8	2,7	0,6	6,3	71,0	12,0

(Belichtungsdauer: 60min (dir.); 30min (sens.))

Schema 6:



3.1.3 Diskussion

Die Generierung des Carbens 19 erfolgt durch photochemische Spaltung der Kohlenstoff-Stickstoffbindung der Diazoverbindung 18, die photochemisch durch eine Bamford-Stevens-Reaktion⁴¹⁾ aus dem Tosylhydrazonanion gebildet wird.

Aus dem Singulettcarben entstehen durch C-H-Insertion die Cyclopropane 30 und 31 als Hauptprodukte sowie 44 und 45.

Konkurrierende intramolekulare Einschleibungsreaktionen werden durch "Konkurrenzkonstanten" charakterisiert, z.B. $2^{\circ}/1^{\circ}$ = Reaktivität einer sekundären C-H-Bindung / Reaktivität einer primären C-H-Bindung. Die Konkurrenzkonstanten sind aus den Produktverhältnissen durch statistische Korrektur (Division durch die Zahl gleichwertiger C-H-Bindungen) abgeleitet.⁴³⁾

In der Tabelle 3 sind die Konkurrenzkonstanten im Vergleich mit denen der Insertion des 2-Phenyl-1,1-dimethyl-ethylcarbens 48⁴³⁾, des 1,1-Dimethyl-3-butenylcarbens 49⁴⁴⁾ und des 1,1-Dimethyl-butylcarbens 50⁴⁵⁾ zusammengefaßt.

Tabelle 3:

				
	<u>48</u>	<u>49</u>	<u>50</u>	<u>19</u>
$2^{\circ}/1^{\circ}$	0,50	0,45	0,85	0,75 a) 0,40 b) 0,28 c) 0,17 d)

zu a) in NaOMe/MeOH ; zu b) in NaOMe/MeOH, 0,4M Sens. ;
zu c) in Diglyme ; zu d) in Diglyme, 0,2M Sens.

Die Konkurrenzkonstante für 19 ist bei Natriummethanolat-Photolysen ähnlich der für 48 und 49. (Hier wurden die Carbene durch alkalisch-thermische Spaltung der entsprechenden Tosylhydrazone in NaOMe/Diglyme generiert.) Die Phenyl- und Ethenylgruppe erschweren die Einschlebung in die benachbarten C-H-Bindungen. Dieser Effekt wird in Diglyme und bei den sensibilisierten Photolysen sogar noch verstärkt.

Da das Verhältnis der Isomeren 30 zu 31 und 44 zu 45 nicht gleich ist (es überwiegt jeweils die Bildung des E-Isomeren), kann man auf eine nicht planare Struktur des Grundgerüsts von 19 schließen. Dies wurde auch schon für 3 gefunden.²⁷⁾

Bei den Photolysen in Natriummethanolatlösung wird der Methylether 20 als Hauptprodukt gebildet. Er entsteht ebenfalls aus dem Singulettcarben. Warum bei der sensibilisierten Photolyse der relative Methyletheranteil steigt, was der Generierung aus dem Singulettcarben scheinbar widerspricht, wird in Kapitel 3.8 näher diskutiert.

Als weiteres Produkt wird das Dien 37 gefunden, das durch eine Wanderung der Allylgruppe aus dem Singulettcarben gebildet werden könnte. Während der relative Anteil der Einschlebungserzeugnisse sensibilisiert abnimmt, steigt er für das Dien 37. Dies spricht für eine Bildung von 37 aus dem Triplettcarben, was in Schema 7 diskutiert wird. Das Vinylradikal 56b, das durch Fragmentierung aus dem Triplettcarben 19 entsteht, kann durch Rekombination mit einem Allylradikal zu 37 führen.

Im Gegensatz zur Wanderung der Allylgruppe (19 $\rightarrow$ 37) findet eine Methylgruppen-Wanderung nicht statt. Obwohl auch die Chemie von Singulettcarbenen durch das leere p-Orbital bestimmt wird, sind doch Alkylverschiebungen selten. Sie werden nur dann zur Hauptreaktion, wenn die β - und γ -C-H-Insertion erschwert ist. Typische Beispiele hierfür sind 7-Norbornyliden und 1-Methyl-7-norbornyliden.⁴⁶⁾

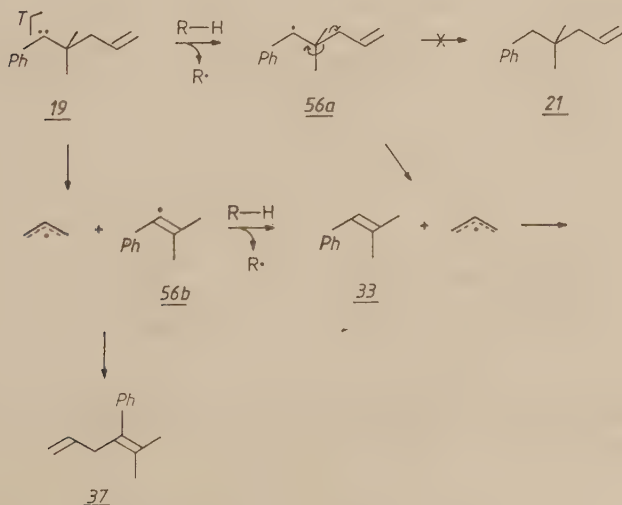
Eine größere Wanderungstendenz von Allyl- gegenüber Alkylgruppen findet man bei vielen Radikalreaktionen.

Das Dien 37 ist photochemisch nicht sehr stabil. Während beim zeitabhängigen Ablauf der Photolyse von 16 (Tabelle S.114) der Anteil der Insertionsprodukte über einen Zeitraum von 90 Minuten nahezu konstant bleibt, nimmt die Konzentration von 37 stetig ab. Wie Blindversuche mit 37 (Tabelle S.115) zeigen, wirkt sensibilisierte Belichtung stärker als direkte. In Natriummethanolatlösung ist der Effekt nicht ganz so stark wie in Diglyme.

Die Blindversuche zeigen auch, daß die Bildung des Bicyclus 46 aus 37 nicht stattfindet.

Das Olefin 33, das bei den Photolysen von 16 und 17 gefunden wird, bildet sich ebenfalls nicht aus dem Dien 37 und muß demnach ein Primärprodukt sein. Da weder bei der direkten noch bei der sensibilisierten Photolyse 5-Phenyl-4,4-dimethyl-1-penten 21 gefunden wird, was durch eine Wasserstoffabstraktion aus dem Triplettcarben zu erklären gewesen wäre, könnte der folgende Mechanismus für die Bildung von 33 diskutiert werden.

Schema 7:



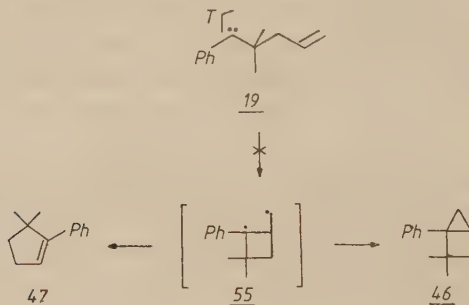
Nach Abstraktion eines Wasserstoffatoms entsteht das Radikal 56a, das vor einer weiteren Reaktion in das Olefin 33 und in ein Allylradikal zerfällt.

Falls bereits das Triplettcarben 19 fragmentiert, könnte das so gebildete Vinylradikal 56b durch H-Abstraktion 33 liefern.

Auf eine Generierung von 33 aus dem Triplettcarben deutet die sehr starke Zunahme der relativen Produktausbeute bei der sensibilisierten Photolyse sowohl in Diglyme als auch in Methanolatlösung. Mit steigender Sensibilisatorkonzentration von 0,1M bis 0,4M nimmt der Anteil an 33 stetig zu. Hierbei entsteht auch das Olefin 34, wahrscheinlich durch Isomerisierung von 33.

Bei allen Untersuchungen kann kein 1-Phenyl-2,2-dimethylbicyclo[2.1.0]pentan 46 nachgewiesen werden. Eine intramolekulare Addition an die Doppelbindung in γ/δ -Position findet daher nicht statt. Weil diese Addition auch über eine 1,3-diradikalische Zwischenstufe 55 ablaufen kann, sollte die Bildung von 55 aus dem Triplettcarben 19 ausgeschlossen sein. Auch das mögliche Umlagerungsprodukt 47 aus dieser Zwischenstufe⁴⁷⁾ wird nicht gefunden.

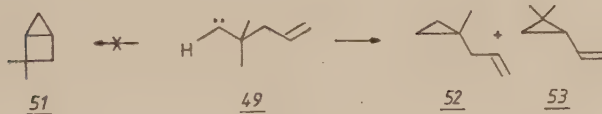
Schema 8:



Die Produkte 46 und 47 werden allerdings nicht als Vergleich synthetisiert.

Diese Ergebnisse entsprechen weitgehend denen der Untersuchungen am entsprechenden Alkylcarben 49, das Kirmse und Graßmann bereits 1966 herstellten.⁴⁴⁾ Auch hier kann die Bildung des 2,2-Dimethyl-bicyclo [2.1.0] pentans 51 nicht nachgewiesen werden. Man findet lediglich die beiden Insertionsprodukte 52 und 53.

Schema 9:



Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, daß aus dem Carben 19 überwiegend Singulettprodukte entstehen. Allein das Olefin 33 und eventuell 37 könnten aus dem Triplettcarben hervorgegangen sein, doch ist deren Anteil gering.

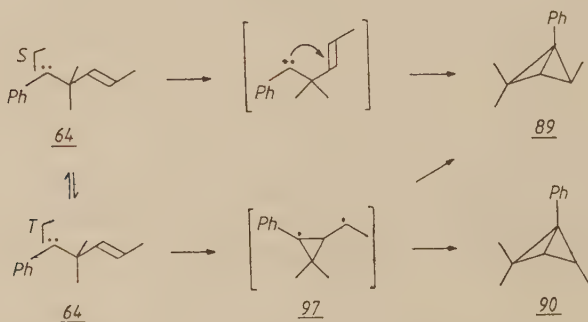
3.2 (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden

Als Ergebnis der Untersuchungen von Kapitel 3.1 erscheint die 1,2-Ethenylverschiebung in Arylcarbenen günstiger als die 1,2-Allylverschiebung.

Als nächstes soll nun die Stereochemie der Ethenyl-Wanderung durch Untersuchungen an (E)- und (Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden aufgeklärt werden.

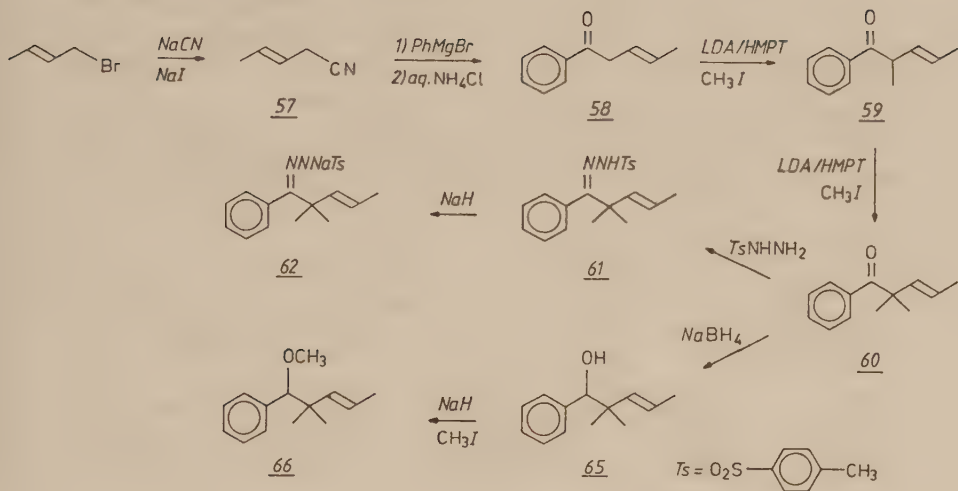
Falls bei diesen Systemen eine intramolekulare Addition stattfindet, kann man aus dem Verhältnis der entstehenden Bicyclobutane Rückschlüsse auf die Stereochemie der Addition ziehen. Damit wäre eine Aussage darüber möglich, ob diese Addition aus dem Singulett- oder aus dem Triplettcarben abläuft. Bei einer stereospezifischen Addition aus dem Singulettzustand sollte nur der Bicyclus 89 entstehen. Bei einer nichtstereospezifischen Addition aus dem Triplettzustand sollte über das Diradikal 97 ein Gemisch der Bicyclobutane 89 und 90 gebildet werden. Voraussetzung hierfür ist allerdings eine äquilibrierende Rotation um die Einfachbindung, die schneller als die Spininversion und der Ringschluß erfolgen muß.

Schema 10:



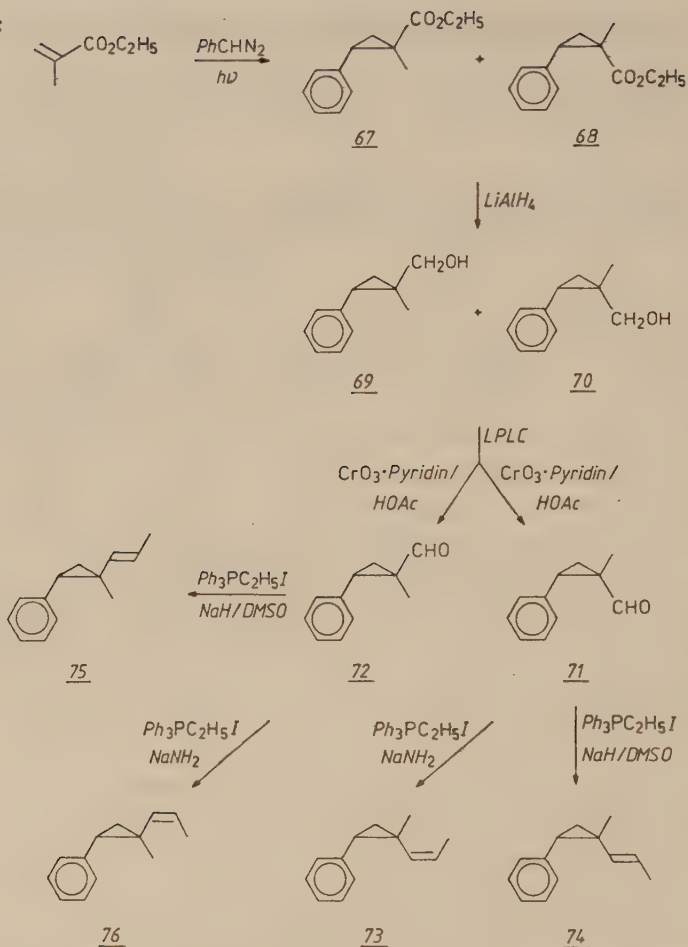
3.2.1 Synthesen

Schema 11:



3-Pentennitril 57, das man aus Crotylbromid durch Kochen mit Natriumcyanid und Natriumiodid in Aceton erhält,⁴⁸⁾ reagiert mit Phenylmagnesiumbromid in einer Grignard-Reaktion zu (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on 58.⁴⁹⁾ Die Umsetzung von 58 mit Lithiumdiisopropylamin und Hexamethylphosphorsäuretriamid und anschließende Reaktion mit Iodmethan führt zu (E)-1-Phenyl-2-methyl-3-penten-1-on 59, das in einer analogen Reaktion zu (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on 60 reagiert.⁴⁹⁾ Aus 60 erhält man das Tosylhydrazon 61 und dessen Natriumsalz 62. Das Keton 60 wird zu (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-ol 65 reduziert; anschließende Williamson-Veretherung führt zu (E)-5-Phenyl-5-methoxy-4,4-dimethyl-2-penten 66.

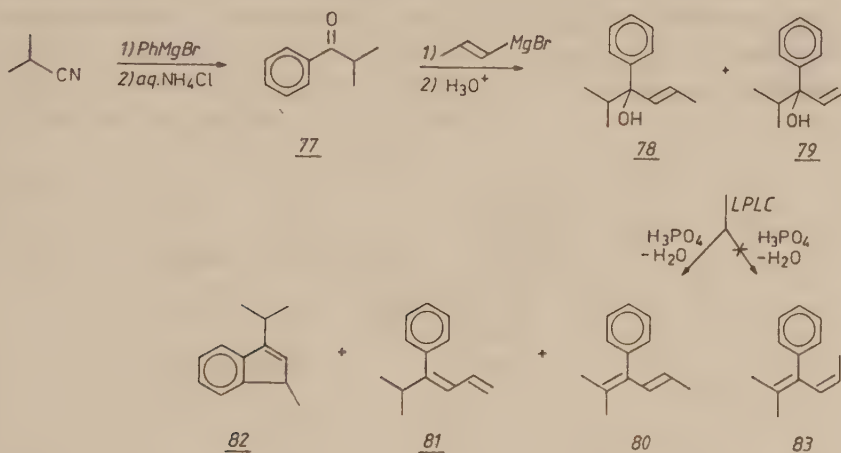
Schema 12:



Durch Belichtung von Methacrylsäureethylester und Phenyl-diazomethan entstehen (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-cyclopropanecarbonsäureethylester 67 und 68,⁵⁰⁾ die mit Lithiumalanat zu (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-hydroxymethylcyclopropan 69 und 70 reduziert werden.⁵⁰⁾ Die Alkohole werden durch LPLC getrennt. Nach Oxidation der getrennten isomeren Alkohole mit Chromtrioxid/Pyridin in Eisessig zu (E)- bzw. (Z)-2-Phenyl-1-methyl-cyclopropanecarboxaldehyd 72 bzw. 71 erhält man aus 71 durch eine Wittig-Reaktion mit Triphenylethylphosphoniumiodid und Natriumamid (Z)-2-Phe-

nyl-1-methyl-1((Z)-1-propenyl)cyclopropan 73 und durch eine Wittig-Reaktion mit Triphenylethylphosphoniumiodid und Natriumhydrid/DMSO (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1((E)-1-propenyl)-cyclopropan 74. Analog gewinnt man aus 72 das E,E-Isomere 75 und das E,Z-Isomere 76.

Schema 13:



Durch Grignard-Reaktionen erhält man aus Isobutyronitril und Phenylmagnesiumbromid Isopropylphenylketon 77 ⁵¹⁾, aus diesem und 1-Propenylmagnesiumbromid (E)- und (Z)-3-Phenyl-2-methyl-4-hexen-3-ol 78 und 79. Die isomeren Alkohole werden durch LPLC getrennt. Bei der Dehydratisierung von 78 mit 85%iger Phosphorsäure entstehen neben dem gewünschten (E)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien 80 auch 81 und 82. Das Dien 80 wird durch GPC von den beiden anderen Produkten getrennt.

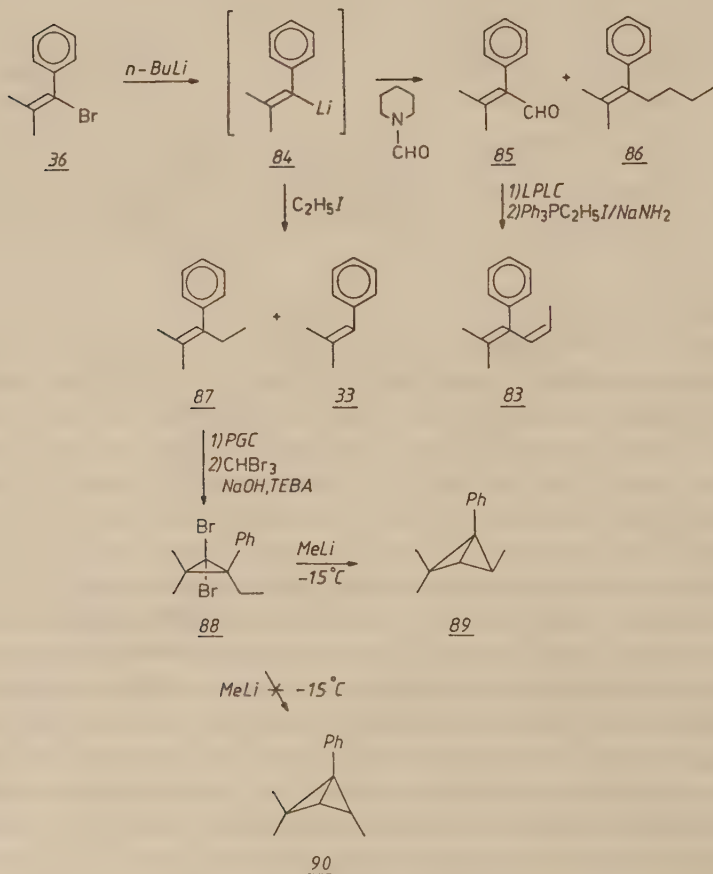
Der Versuch, (Z)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien 83 analog durch Dehydratisierung von 79 zu erhalten, scheitert. Es wird das gleiche Produktgemisch wie bei der Dehydratisierung von 78 erhalten. 83 isomerisiert wahrscheinlich unter sauren Bedingungen zu 80.

Durch eine photochemische Isomerisierung von 80 entsteht 83, aber die Absolutausbeute reicht nicht zur Charakterisierung aus, weil sehr viel Hexadien polymerisiert.

83 kann aber aus 3-Methyl-2-phenyl-2-butenal 85 durch eine Wittig-Reaktion mit Triphenylethylphosphoniumiodid und Natriumamid hergestellt werden. Es bildet sich hierbei neben dem E-Isomeren zu 80%.

Der Aldehyd 85 wird durch Formylierung aus 2-Methyl-1-brom-1-phenyl-1-propen hergestellt.³⁵⁾⁵²⁾ 85 wird vor der weiteren Umsetzung von 86, das als Nebenprodukt zu 10% entsteht, durch LPLC getrennt.

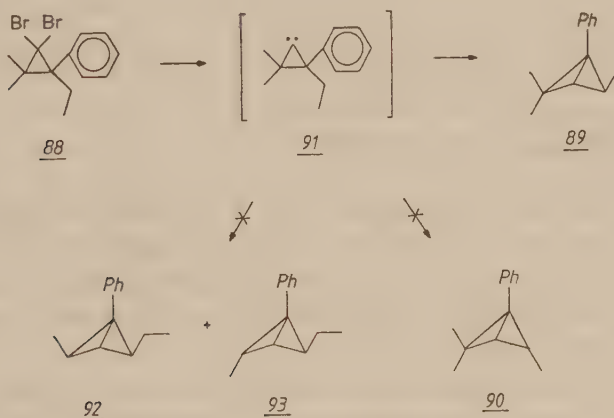
Schema 14:



Die Verbindung 84 ist auch Ausgangssubstanz für die Darstellung des Bicyclus 89. Man läßt 84 mit Ethyliodid reagieren und erhält ein Gemisch von 76,6% 3-Phenyl-2-methyl-2-penten 87 ⁵⁴⁾ und 23,4% 2-Methyl-1-phenyl-1-propen 33. Nach PGC-Trennung wird 87 mit Bromoform und NaOH durch Phasentransferkatalyse zu dem Dibromid 88 umgesetzt. ⁵³⁾⁵⁵⁾

Bei der Umsetzung von 88 mit Methyllithium bei -15°C entsteht exo-4-Methyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-bicyclo [1.1.0] butan 89. Aus der intermediär auftretenden Zwischenstufe 91 bilden sich weder der endo-Bicyclus 90 noch Produkte, die durch Insertion in die Methylgruppen entstehen können.

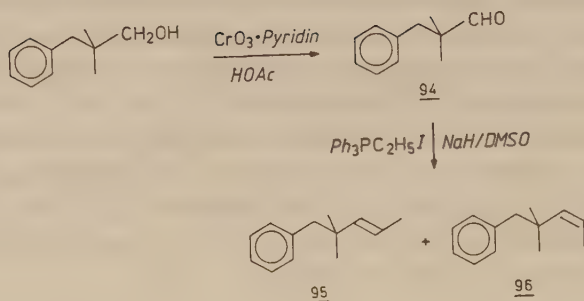
Schema 15:



Diese Ergebnisse stimmen mit denen, die Shono bei der Untersuchung von 91 gefunden hat, überein. ⁵³⁾

Weil nach der Wolff-Kishner-Reduktion von 60 kein Olefin 95 isoliert werden kann, wird 95 durch eine Wittig-Reaktion aus 3-Phenyl-2,2-dimethyl-1-propanal 94 ⁵⁶⁾ mit Triphenylethylphosphoniumiodid und Natriumhydrid/DMSO hergestellt. Hierbei entsteht neben 95 zu 70,6% auch das Z-Isomere. Die beiden Isomeren werden durch PGC getrennt.

Schema 16:



3.2.2 Photolysen und Pyrolyse

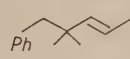
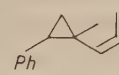
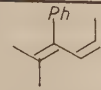
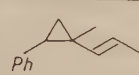
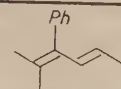
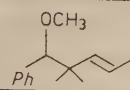
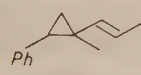
Die Ergebnisse der Photolysen des Tosylhydrazons 61 bzw. des Natriumsalzes 62, die analog 3.1.2 durchgeführt werden, sind in der Tabelle 4 und im Schema 17 zusammengefaßt.

Vergleichssubstanzen aller Reaktionsprodukte werden synthetisiert (siehe 3.2.1).

Der zeitliche Ablauf der Photolysen von 61 und 62 in Diglyme bzw. Natriummethanolatlösung (direkt und sensibilisiert) ist in den Tabellen auf den Seiten 146 und 147 zusammengefaßt.

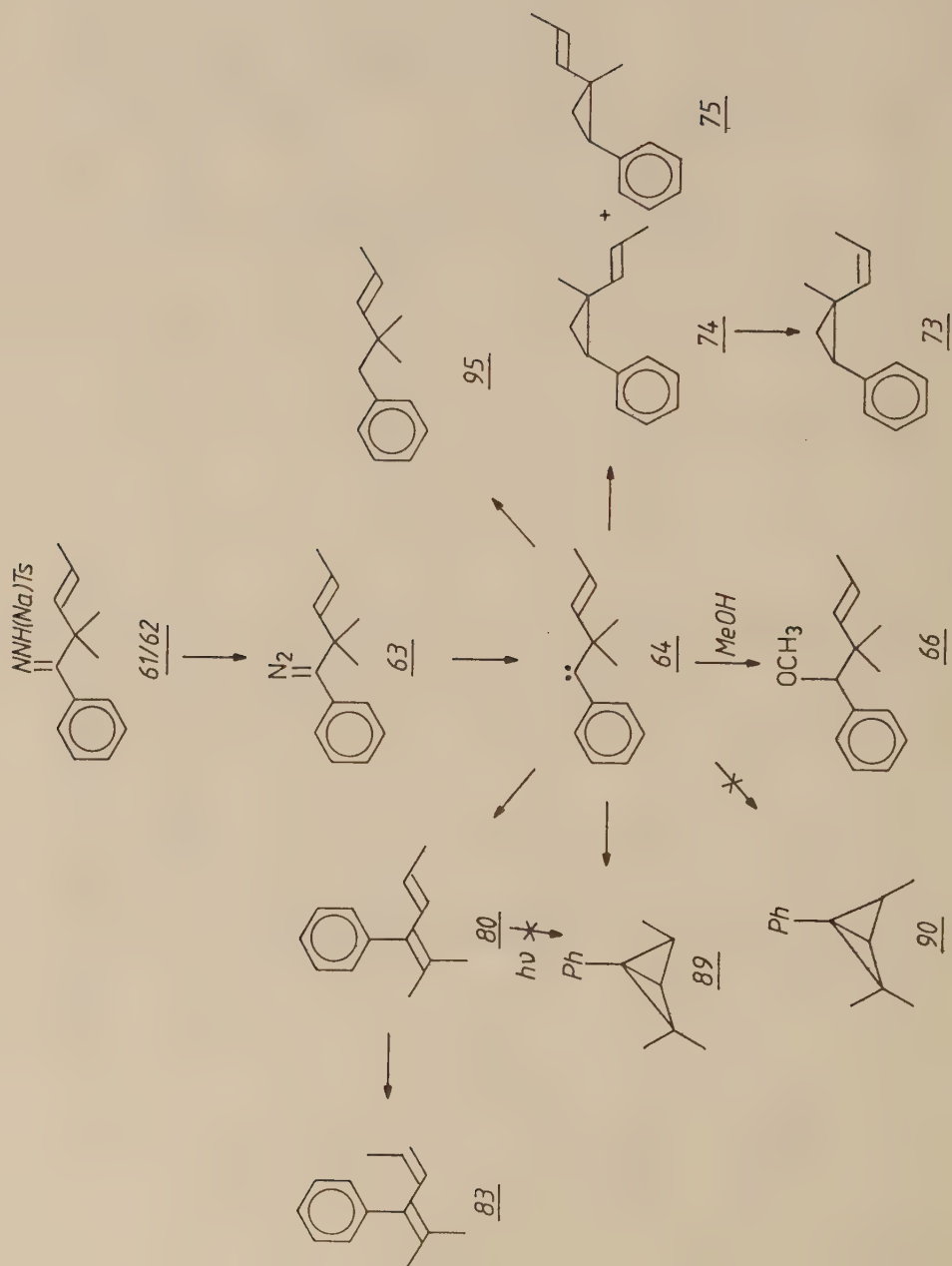
Zusätzlich wird das Natriumsalz 62 bei 280°C pyrolytisch zer setzt. Dieses Ergebnis ist ebenfalls in der Tabelle 4 wieder gegeben.

Tabelle 4:

									abs. Aus- beute/%
Diglyme	-	48,9	1,3	4,4	3,9	41,5	66	75	74,4
Diglyme +0,2M Ph ₂ CO	5,3	39,6	-	10,4	-	44,7	-	-	16,2
0,2M NaOMe/MeOH	-	37,5	3,7	2,0	1,6	41,6	11,8	1,8	63,8
0,2M NaOMe/MeOH +0,1M Ph ₂ CO	3,0	4,0	1,8	4,8	1,4	45,8	38,0	1,2	29,0
+0,2M Ph ₂ CO	2,7	1,1	1,8	4,7	1,2	47,9	39,5	1,1	25,0
+0,4M Ph ₂ CO	6,8	5,9	2,2	6,3	1,5	43,1	33,6	0,6	15,0
+0,8M Ph ₂ CO	6,0	6,0	1,6	5,6	2,4	43,3	35,1	-	10,0
	-	50,7	-	-	-	49,3	-	-	66,4

(Belichtungsdauer: 60min (dir.); 30min (sens.))

Schema 17:



3.2.3 Diskussion

Im Gegensatz zum 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-pentenyliden entstehen die Insertionsprodukte 74 und 75 aus dem Singulettcarben 64 nur in unbedeutenden Mengen (relativer Produktanteil unter 4%), d.h. andere Reaktionen aus dem Singulettzustand scheinen hier effektiver zu sein.

Als Hauptprodukte der Photolysen von 61 und 62 bilden sich das Dien 80 und der Bicyclus 89. Bei der Pyrolyse des Natriumsalzes 62 sind sie sogar die einzigen Produkte. Das Verhältnis 80/89 ist bei allen Zersetzungen ungefähr 1:1. Bei sensibilisierten Belichtungen nimmt der relative Anteil von 80 geringfügig zu, während der des Bicyclus stark abnimmt, in Diglyme um fast 10% und in Natriummethanolatlösung sogar um über 30%. Die unterschiedlichen Sensibilisatorkonzentrationen haben keinen Einfluß auf die Abnahme des Bicyclus-Anteils.

Der Verlauf der relativen Produktausbeuten in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer ist für das Dien 80, den Bicyclus 89 sowie für das H-Abstraktionsprodukt 95 in den Diagrammen 1-4 dargestellt.

Diagramm 1) direkte Photolyse in Diglyme; 10-60 Minuten:

Der Anteil von 89 und 80 schwankt um einen Mittelwert. Es ist keine Tendenz der Abnahme oder Zunahme zu erkennen.

Diagramm 2) sens. Photolyse in Diglyme; 10-60 Minuten:

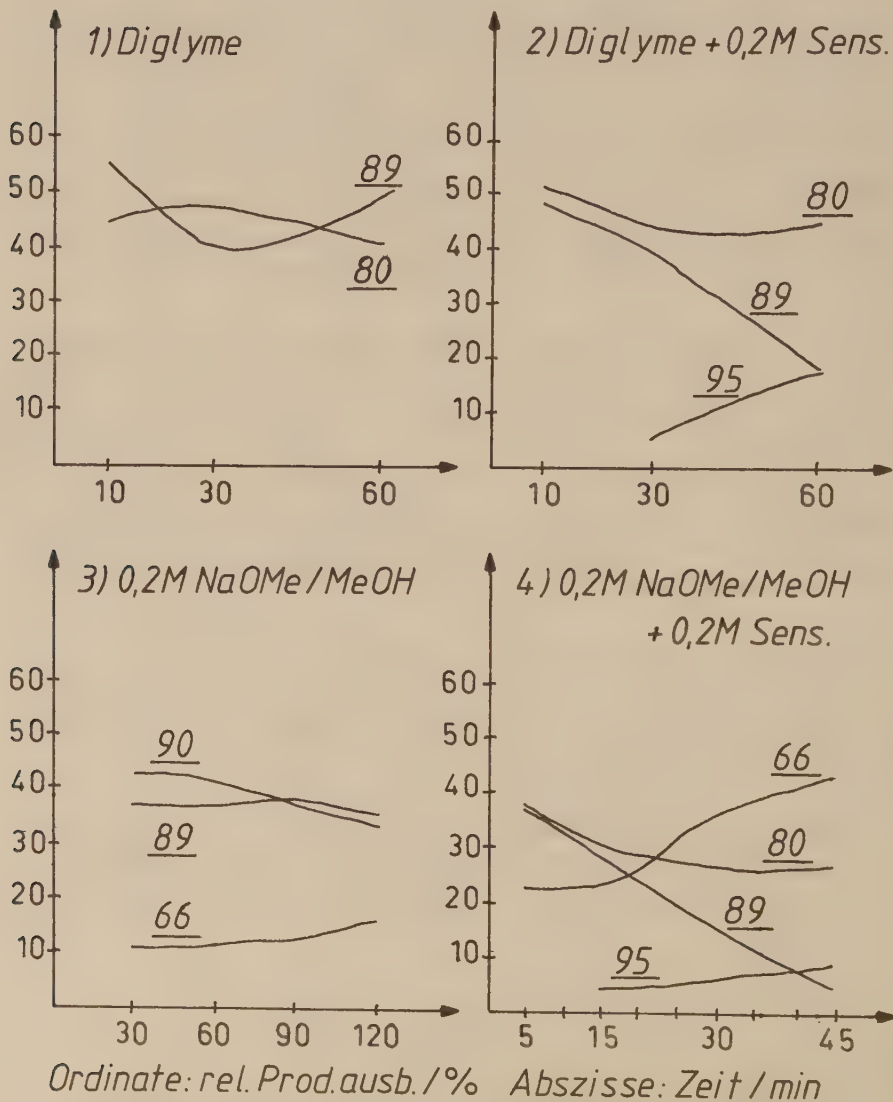
Während der Anteil an 80 nur geringfügig abnimmt, sinkt der an 89 sehr stark. Zusätzlich entsteht 95, dessen Anteil stark zunimmt.

Diagramm 3) direkte Photolyse in NaOMe/MeOH; 30-120 Minuten:

Der Anteil von 89 schwankt um einen Mittelwert, während der von 80 gering sinkt und der des Methylethers 66 gering steigt.

Diagramm 4) sens. Photolyse in NaOMe/MeOH; 5-45 Minuten:

Der Anteil von 80 nimmt nur wenig ab, dagegen nimmt der von 89 sehr stark ab (ähnlich wie bei der sensibilisierten Belichtung in Diglyme). Zusätzlich tritt wieder 95 auf, dessen Anteil weniger stark zunimmt wie bei der sensibilisierten Belichtung in Diglyme. Ein starker Anstieg ist auch für den Methylether 66 zu verzeichnen.

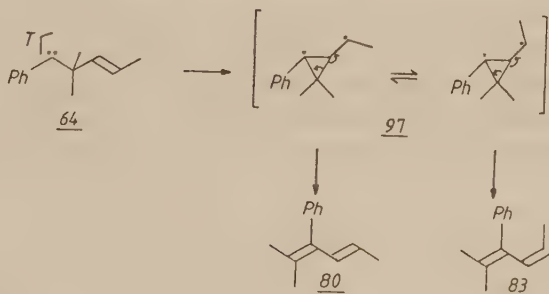


Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, daß das Dien 80 und insbesondere der Bicyclus 89 unter den Bedingungen der sensibilisierten Photolyse sehr instabil sind.

Dies wird unterstützt durch Blindversuche mit reinen Substanzen in Methanolatlösung, die 0,4mol/l Sensibilisator enthielt. Hier nimmt die Konzentration an 89 ebenfalls sehr stark ab. Bei dem Dien 80 ist dieser Effekt weniger deutlich. Zusätzlich bildet sich hier durch photochemische Isomerisierung das Dien 83, das kein Primärprodukt der Photolyse ist. Die Bildung von 89 durch eine photochemische [2+2] -Cycloaddition aus 80 kann ausgeschlossen werden; 89 entsteht also aus dem Carben 64.

Das Dien 80 bildet sich wahrscheinlich aus dem Singulettcarben 64 durch eine Wanderung der Methylethenylgruppe. Eine mehrstufige Addition über eine diradikalische Zwischenstufe 97 kann ausgeschlossen werden, da hieraus durch Rotation um die C-C-Bindung ein Gemisch der Diene 80 und 83 entstehen würde.

Schema 18:



Es bildet sich aber ausschließlich 80. Erst bei längerer Belichtung und dann verstärkt bei Sensibilisierung wird eine geringe Menge 83 gefunden. Die Ausbeute ist aber unabhängig von der Sensibilisatorkonzentration. 83 entsteht durch photochemische Isomerisierung aus 80, was auch ein Blindversuch (s.o.) beweist.

Die Wanderung der Methylethenylgruppe muß deshalb synchron verlaufen.

Erstmals beobachtet man die Bildung eines Bicyclus durch intramolekulare Addition an die Doppelbindung in β, γ -Position. Weil nur der exo-Bicyclus 89, nicht aber der endo-Bicyclus 90 gefunden wird, muß die Addition stereospezifisch und damit aus dem Singulettzustand erfolgen.

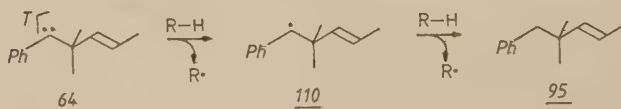
Auch dieses Ergebnis widerspricht einer diradikalischen Zwischenstufe 97.

Die beiden Hauptprodukte der Photolysen und der Pyrolyse entstehen also aus dem Singulettcarben.

Zusätzlich bildet sich bei der Photolyse von 61 in Methanolatlösung der Methylether 66, der unter sensibilisierten Bedingungen auch wieder zunimmt(vgl. 3.8.).

Als einziges Produkt, das wahrscheinlich aus dem Triplettcarben entsteht, wird das Olefin 95 gefunden. Es tritt nur bei sensibilisierten Photolysen auf, und seine Bildung kann durch eine Wasserstoffabstraktion⁵⁷⁾ erklärt werden.

Schema 19:



Aus dem Triplettcarben 64 bildet sich zunächst das Benzylradikal 110, das dann zum Olefin 95 weiterreagiert.

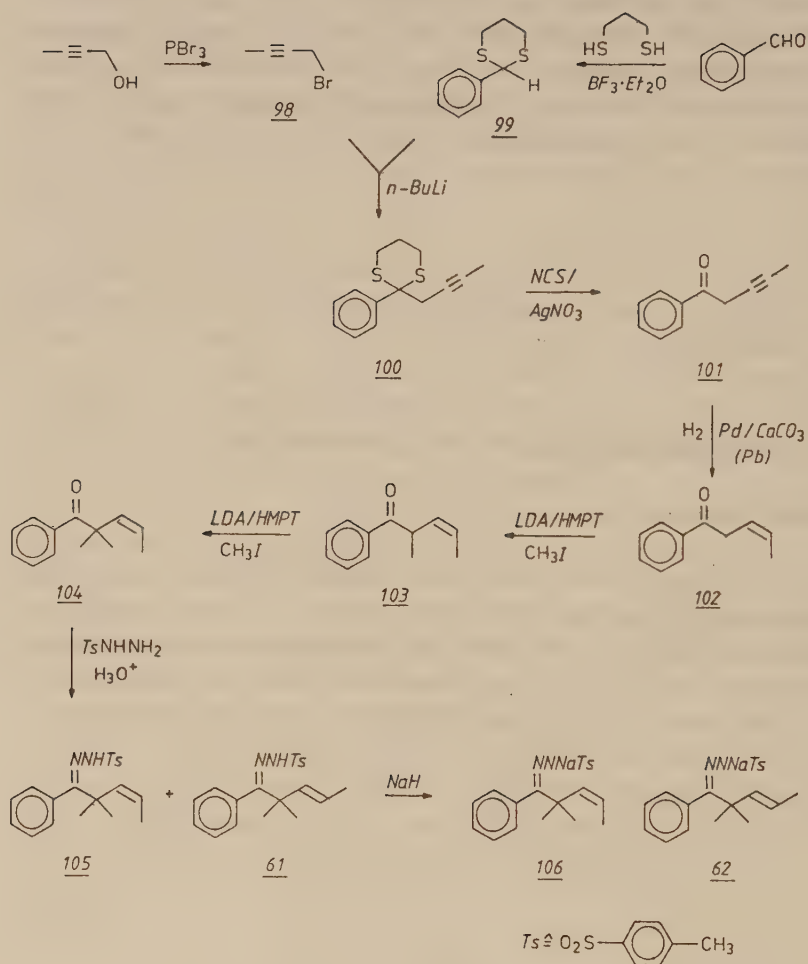
Der relative Produktanteil von 95 wächst mit zunehmender Sensibilisatorkonzentration, liegt aber maximal nur bei 6,8%. Damit ist auch beim (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden der Anteil an Triplettprodukten sehr gering.

3.3 (Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden

3.3.1 Synthese

Weil man weder durch eine photochemische Isomerisierung des (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on 60 noch durch eine basenkatalysierte Isomerisierung des Allylacetophenon 109 das Z-Isomere 104 erhält, wird versucht, durch Hydrierung eines Alkinons zum Z-Alkenon das Grundgerüst von 104 aufzubauen.

Schema 20:



1-Phenyl-1,3-dithian 99, erhältlich durch Bortrifluorid-etherat katalysierte Umsetzung von Benzaldehyd mit 1,3-Dimercaptopropan,⁵⁹⁾ reagiert nach vorheriger Metallierung mit n-Butyllithium mit 1-Brom-2-butan 98, erhältlich durch Bromierung von 2-Butan-1-ol mit Phosphortribromid,⁶⁰⁾ zu 1-Phenyl-1(2-butenyl)-1,3-dithian 100.⁶¹⁾ Die Schutzgruppe wird durch N-Chlorsuccinimid und Silbernitrat in Acetonitril/Wasser abgespalten. Man erhält 1-Phenyl-3-penten-1-on 101,⁶¹⁾ das mit Lindlarkatalysator zu (Z)-1-Phenyl-3-penten-1-on 102 hydriert wird.⁶¹⁾

Umsetzung mit LDA/HMPT und Iodmethan liefert (Z)-1-Phenyl-2-methyl-3-penten-1-on 103. Weitere Umsetzungen von 103 mit LDA/HMPT und Iodmethan führen jeweils nur zu 1:1-Gemischen von 103 und (Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on 104. Die beiden Ketone werden durch HPLC getrennt.

104 reagiert nur unter drastischen Bedingungen mit Tosylhydrazid (säurekatalysiert; 2-stündiges Kochen unter Rückfluß). Während bereits die Tosylhydrazonbildung bei dem nicht methylierten Keton 102 sehr schwierig ist (Padwa und Mitarbeitern gelang dies nur mit 24%iger Ausbeute⁶¹⁾), ist die Carbonylgruppe durch Einführung von zwei Methylgruppen noch stärker abgeschirmt.

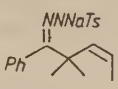
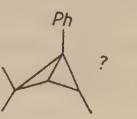
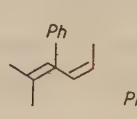
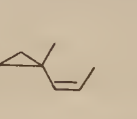
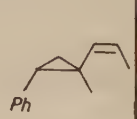
So können aus 0,8g Keton 104 lediglich 15,0mg Tosylhydrazon nach HPLC-Reinigung gewonnen werden. Laut ¹H-NMR-Analyse handelt es sich dabei um ein 1:1-Gemisch von (E)- und (Z)-Tosylhydrazon 61 und 105. Wahrscheinlich isomerisiert 105 unter den o.g. drastischen Bedingungen zu 61.

3.3.2 Photolyse von 62/106

Aus dem Gemisch der Tosylhydrazone 61/105 werden die Natriumsalze 62/106 hergestellt und in Diglyme belichtet.

Vergleich der AGC-Analyse dieser Photolyse mit der AGC-Analyse der Belichtung von 62 läßt den Schluß zu, daß die zusätzlich auftretenden Produkte aus dem Carben 108 entstehen. Die relativen Produktausbeuten gibt Tabelle 5 wieder.

Tabelle 5:

 <u>106</u>	 <u>90</u>	 <u>83</u>	 <u>73</u>	 <u>76</u>
	50,6	40,7	5,5	3,2

3.3.3 Diskussion

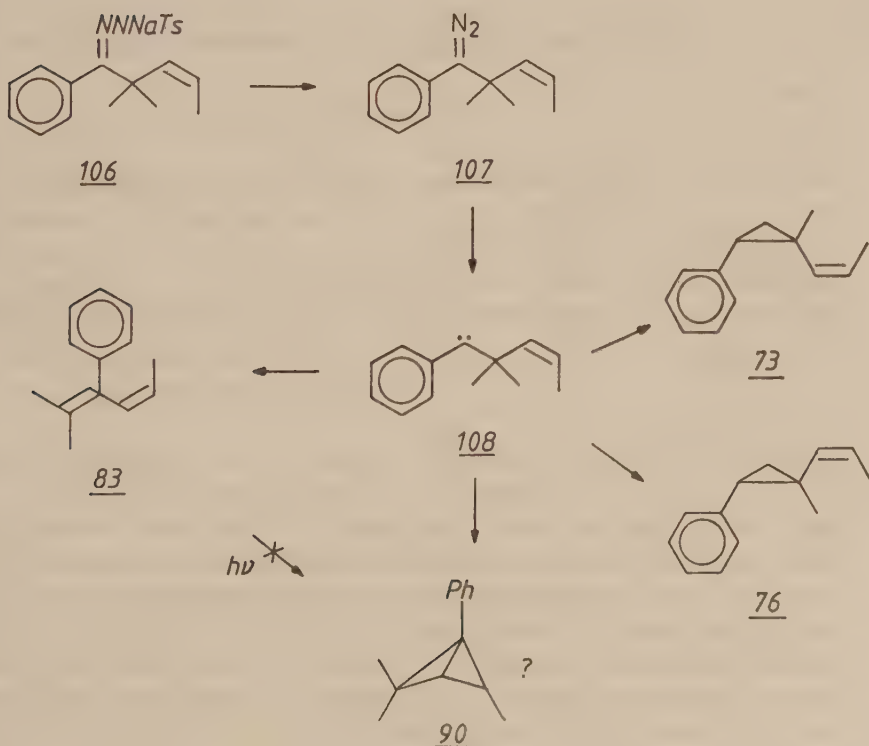
Von den beiden Hauptprodukten ist das Dien 83 schon bei der Belichtung von 62 bzw. 61 aufgetreten. Es wurde bereits gezeigt, daß es sich dabei um ein Folgeprodukt des Diens 80 handelt. Die Tatsache, daß 83 hier als Hauptprodukt auftritt, legt den Schluß nahe, daß analog zu 64 auch bei 108 eine synchrone Methylethenylwanderung stattfindet.

Durch eine intramolekulare Addition entsteht wahrscheinlich als zweites Hauptprodukt der endo-Bicyclus 90, der allerdings nicht zum Vergleich synthetisiert werden kann (siehe 3.2.1 und 5.5.2b). Das Produkt ist sehr instabil und kann nach zweistündigem Stehenlassen der Photolyselösung gaschromatographisch nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Ausbeuten für die beiden Insertionsprodukte 73 und 76 sind ähnlich gering wie bei dem Carben 64.

Die Ergebnisse der Photolyse von 106 bestätigen die Resultate, die für das Carben 64 gewonnen werden. Bei der Bewertung dieser Ergebnisse darf aber nicht übersehen werden, daß wegen der geringen Tosylhydrazonausbeute nur eine direkte Photolyse durchgeführt werden konnte. Das zweite Hauptprodukt, das möglicherweise der endo-Bicyclus 90 ist, wurde nicht charakterisiert.

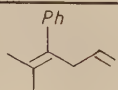
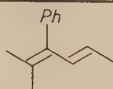
Schema 21:



3.4. Zusammenfassende Diskussion

Bei allen bisher untersuchten Carbenen treten Produkte auf, die durch Wanderung ungesättigter Reste zu erklären sind. Die relativen Ausbeuten dieser Umlagerungsprodukte unterscheiden sich, wie in der folgenden Tabelle gezeigt wird.

Tabelle 6:

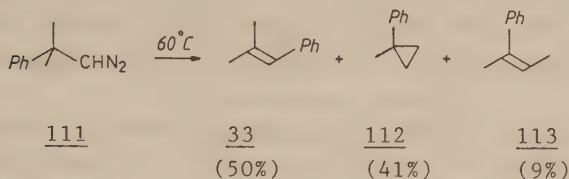
Carben	Umlagerungsprodukt	rel. Produktanteil/% bei Phot. in Diglyme
 <u>3</u>	 <u>6</u>	43,6
 <u>19</u>	 <u>37</u>	3,1
 <u>64</u>	 <u>80</u>	41,5
 <u>108</u>	 <u>83</u>	40,7

Man sieht, daß der Anteil der Produkte, die durch Verschiebung einer Ethenylgruppe gebildet werden, deutlich größer ist als der des Diens 37, das durch eine Wanderung der Allylgruppe entsteht.

Diese Ergebnisse zeigen, daß Ethenylgruppen eine größere Wanderungstendenz haben als Allylgruppen. Eine Wanderung von Methylgruppen wird nicht gefunden.

Eine größere Wanderungstendenz als Ethenylgruppen zeigen nur noch Arylreste. Bei β -Arylcarbenen ist die Arylwanderung eine wichtige Reaktion. So konkurriert die Phenylwanderung bei der Zersetzung des 2-Phenyl-2-methyl-1-diazopropane 111 wirksam mit der erwarteten C-H-Einschiebung.⁶⁵⁾

Schema 22:



Die unterschiedlichen Wanderungstendenzen lassen sich wie folgt zusammenfassen:



Die konkurrierenden Singulettreaktionen sind unterschiedlich. Während bei den Carbenen 3 und 19 die Umlagerung mit der C-H-Insertion konkurriert, tritt bei den Carbenen 64 und 108 die Addition an die Stelle der Insertion, wobei das Verhältnis Umlagerung/Addition ähnlich dem Verhältnis Umlagerung/Insertion ist. (Ausnahme ist das Carben 19 durch die geringe Wanderungstendenz der Allylgruppe.)

- | | |
|------------------------------|-------------------------------|
| a) (<u>3</u>): U/I = 0,77 | b) (<u>19</u>): U/I = 0,08 |
| c) (<u>64</u>): U/A = 0,85 | d) (<u>108</u>): U/A = 0,80 |

U: rel. Anteil der Umlagerungsprodukte

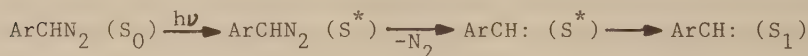
I: rel. Anteil der Insertionsprodukte

A: rel. Anteil der Additionsprodukte

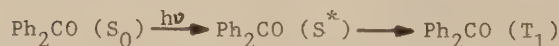
Warum die Addition bei 64 und 108 so viel effektiver als die Insertion ist und der Anteil an Insertionsprodukten unter 5% liegt, ist nur schwer zu interpretieren. Es ist möglich, daß die Doppelbindung durch die Methylgruppe in eine sterisch günstigere Position für die Addition gebracht wird.

Um die Einstellung des Singulett-Triplett-Gleichgewichtes bei den bisher untersuchten Carbenen zu diskutieren, wird zunächst der Mechanismus der Generierung eines Arylcarbens mit einem Triplettgrundzustand durch direkte und sensibilisierte Photolyse erläutert.⁶⁴⁾

Durch Absorption von Licht geht die Diazoverbindung in einen angeregten Singulettzustand über. Nach Stickstoffabspaltung wechselt das angeregte Singulettcarben in einen tieferliegenden S_1 -Zustand.

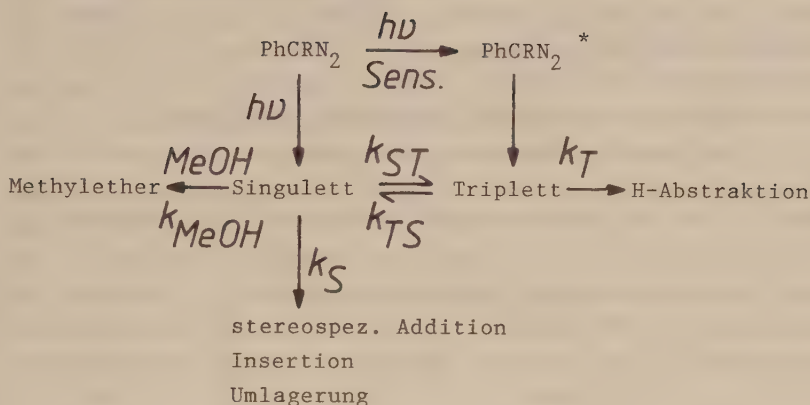


Durch primäre Lichtabsorption wird der Sensibilisator Benzophenon vom Grundzustand in einen angeregten Singulettzustand überführt. Es erfolgt schnelles Intersystem Crossing zum Triplettzustand, aus dem die Energie auf die Aryldiazoverbindung übertragen und diese in einen angeregten Triplettzustand gehoben wird. Nach Stickstoffabspaltung erreicht das Carben aus dem angeregten Triplettzustand durch Internal Conversion den Triplett-Grundzustand.



Auf dieser Grundlage lassen sich die bisherigen Ergebnisse wie folgt zusammenfassen:

Schema 23:



Unter folgenden Voraussetzungen ist ein effektives Abfangen des Triplettcarbens möglich:

- Die Geschwindigkeit der Singulett-Triplett-Umwandlung (k_{ST}) muß in einer ähnlichen Größenordnung liegen wie die der intramolekularen Reaktionen aus dem Singulettzustand (k_S) bzw. wie die der Reaktion mit Methanol (k_{MeOH}).
 k_S liegt zum Beispiel für Diphenylmethylen im Bereich von $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (siehe Tab.1)
- Die Reaktion des Triplettcarbens muß deutlich schneller sein als die Triplett-Singulett-Umwandlung ($k_T > k_{TS}$).
 k_T liegt für Diphenylmethylen im Bereich von $10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Bei direkten Belichtungen werden fast nur Singulettprodukte gefunden. Falls 33 aus dem Triplettcarben gebildet wird, liegt der maximale Anteil an Triplettprodukten bei 1,5%. Das heißt, daß die Produktbildung aus dem Singulettzustand sehr viel schneller abläuft als das ISC zum Triplett-niveau und anschließende Reaktion aus dem Triplettzustand ($k_S, k_{\text{MeOH}} > k_{ST}$).

Deswegen reagieren die meisten Arylcarbene hauptsächlich im Singulettzustand, obwohl sie einen Triplett-Grundzustand haben.⁶⁵⁾

Bei sensibilisierten Belichtungen entstehen zusätzlich Produkte aus dem Triplettcarben. Ihr Anteil ist aber sehr gering, wie die Tabelle 7 zeigt.

Tab.7: Verhältnis Triplettprodukte/Singulettprodukte bei sensibilisierten Photolysen

		
Diglyme + 0,2M Sens.	0,12	0,06
NaOMe/MeOH + 0,1M Sens.	0,05	0,03
+ 0,2M Sens.	0,10	0,03
+ 0,4M Sens.	0,14	0,07

Die Triplett-Singulett-Umwandlung ist also schneller als die Reaktion des Triplettcarben.

Die ähnlichen Ergebnisse von direkten und sensibilisierten Photolysen sprechen für ein schnelles Singulett-Triplett-Gleichgewicht. Der Energieunterschied zwischen Triplett- und Singulettzustand kann bei den untersuchten Systemen nicht sehr groß sein. Er könnte ähnlich wie für Phenylmethylen bei 3-4 kcal/mol liegen.

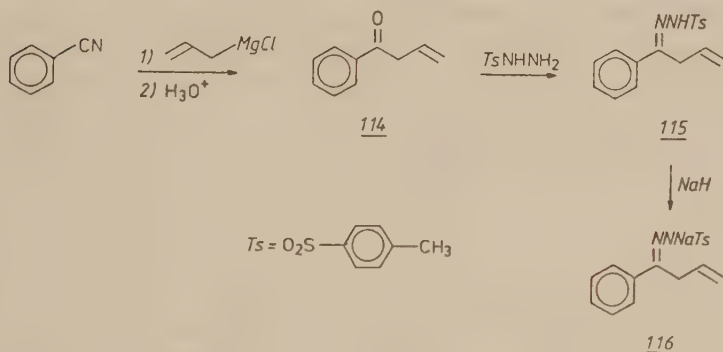
Vergleicht man die Reaktivität mit der des Diphenylcarbens und des Fluorenylidens, könnte ΔE_{ST} sogar näher bei dem Wert für Fluorenylid liegen (< 2 kcal/mol). Fluorenylid reagiert beispielsweise mit Cyclohexan fast ausschließlich aus dem Singulettzustand, während Diphenylcarben in Cyclohexan nur aus dem Triplettzustand reagiert. Auch CIDNP-Untersuchungen zeigen, daß Diphenylcarben bei seinen Reaktionen den Triplettzustand begünstigt.¹¹³⁾ Platz und Mitarbeiter führen die unterschiedliche Reaktivität auf die niedrige Energiedifferenz zwischen Triplett- und Singulettniveau beim Fluorenylid im Vergleich zum Diphenylcarben zurück.⁶⁶⁾

3.5 1-Phenyl-3-butenyliden

Als Konkurrenzreaktion zu Umlagerung und Addition wird nun anstelle der C-H-Insertion die 1,2-Wasserstoffverschiebung betrachtet. Es soll untersucht werden, ob sich die Struktur der Carbene ohne Methylgruppen in Nachbarstellung zum Carbenkohlenstoff soweit ändert, daß daraus ein anderes Reaktionsverhalten folgt. Weiterhin ist interessant, ob bei direkten Belichtungen Triplettprodukte entstehen und sich deren Anteil bei sensibilisierten Belichtungen im Vergleich zu den Ergebnissen bei den Carbenen mit Methylgruppen in Nachbarposition zum Carbenkohlenstoff wesentlich ändert.

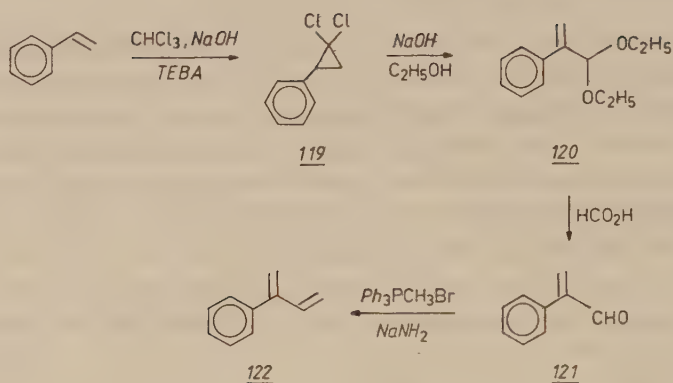
3.5.1 Synthesen

Schema 24:



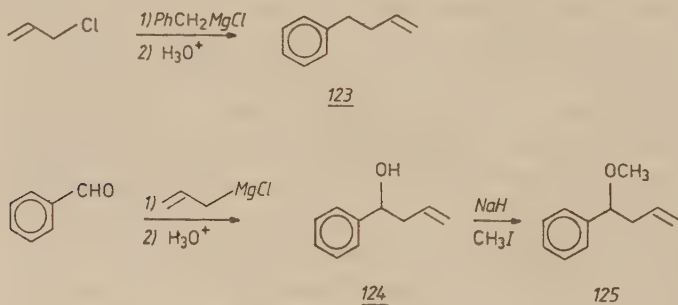
Durch eine Grignard-Reaktion erhält man aus Benzonitril und Allylmagnesiumchlorid 1-Phenyl-3-buten-1-on 114,⁶⁷⁾ das in das Tosylhydrazon 115 und dessen Natriumsalz 116 überführt wird.

Schema 25:



Phasentransferkatalysierte Umsetzung von Styrol mit Chloroform und NaOH führt zur Bildung des 1,1-Dichlor-2-phenyl-cyclopropan 119, das durch Kochen mit ethanolischer Natronlauge Atropaldehyddiethylacetal 120 liefert.⁶⁸⁾ 120 wird mit Ameisensäure zum Atropaldehyd 121 umgesetzt,⁶⁸⁾ der in einer Wittig-Reaktion mit Triphenylmethylphosphoniumbromid 2-Phenyl-1,3-butadien 122 liefert.⁶⁹⁾

Schema 26:



Durch eine Wurtz-Reaktion erhält man aus Allylchlorid und Benzylmagnesiumchlorid 4-Phenyl-1-buten 123⁷⁰⁾ und durch eine Grignard-Reaktion aus Allylmagnesiumchlorid und Benzaldehyd 1-Phenyl-3-buten-1-ol 124,⁷¹⁾ das in einer Williamson-Veretherung zu 4-Phenyl-4-methoxy-1-buten 125 reagiert.⁷²⁾

3.5.2 Photolysen und Pyrolyse

In der Tabelle 8 und im Schema 27 sind die Ergebnisse der Photolysen von 115 bzw. 116, die analog 3.2.2 durchgeführt werden, zusammengefaßt.

Zusätzlich wird die Abhängigkeit von der Basenkonzentration durch Photolysen in Methanolatlösungen unterschiedlicher Molarität (0,1M bis 1,0M) untersucht.

(E)- und (Z)-1-Phenyl-1,3-butadien 126 und 127 können aus einer präparativen Photolyse durch HPLC abgetrennt und charakterisiert werden. Alle weiteren Reaktionsprodukte werden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert (siehe 3.5.1).

Der Einfluß der Belichtungsdauer wird in den Tabellen auf Seite 193 wiedergegeben. Die Zeitabhängigkeit wird auch für eine Photolyse von 116 in Diglyme mit 0,1M NaNO₂-Filterlösung untersucht. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle auf Seite 194 zusammengefaßt.

Schema 27:

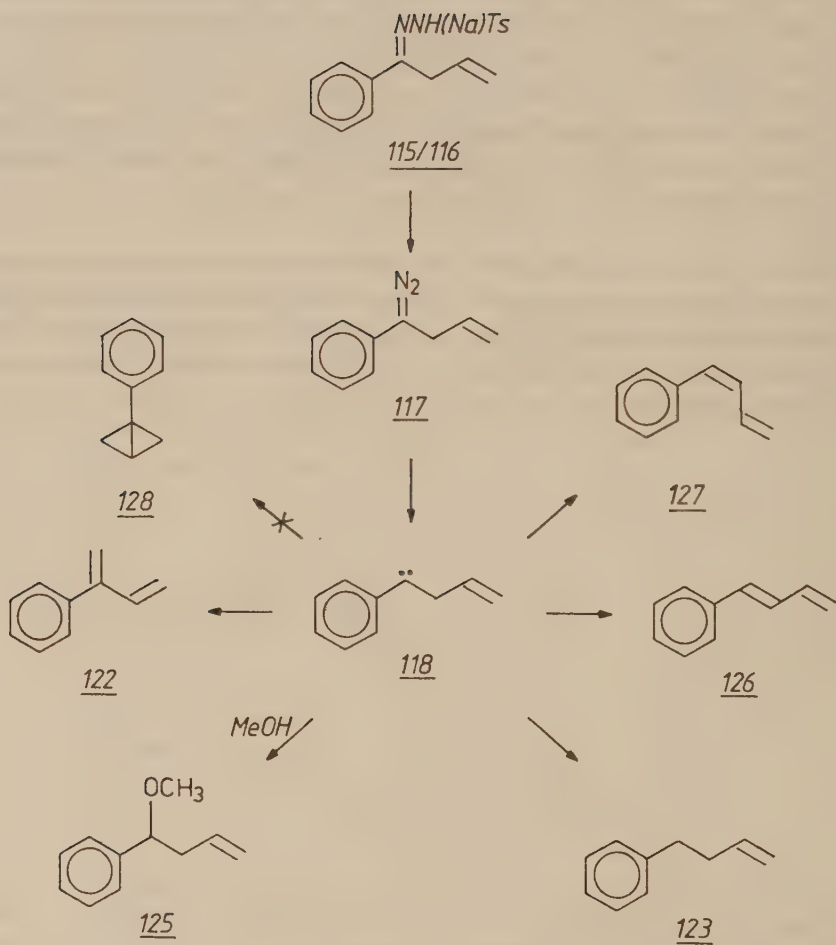


Tabelle 8:

$\begin{array}{c} \text{NNH(Na)/Ts} \\ \xrightarrow{h\nu} \\ \text{Ph} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{123} \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{CH=CH-CH=CH-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{122} \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{CH=CH-CH=CH-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{127} \\ \hline \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \text{CH(OCH}_3\text{)-CH=CH-} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{126} \\ \hline \end{array}$	abs. Ausbeute
Diglyme	-	-	16,0	25,0	-	-	59,0	70,4
Diglyme + 0,4M Ph ₂ CO	28,1	28,1	14,7	11,4	-	-	45,8	21,8
0,2M NaOMe/MeOH	0,8	0,8	12,3	23,3	22,0	22,0	41,6	65,8
" + 0,1M Ph ₂ CO	2,0	2,0	9,7	8,4	41,5	41,5	38,4	32,4
" + 0,2M Ph ₂ CO	2,2	2,2	9,2	7,6	43,1	43,1	37,9	25,9
" + 0,4M Ph ₂ CO	2,7	2,7	6,7	9,9	46,4	46,4	34,3	12,6
" + 0,8M Ph ₂ CO	3,5	3,5	7,0	10,2	47,2	47,2	32,1	10,2
0,1M NaOMe/MeOH								
+ 0,4M Ph ₂ CO	2,4	2,4	8,2	9,5	59,1	59,1	20,8	14,3
0,2M " + "	3,1	3,1	9,5	8,8	44,4	44,4	34,2	12,7
0,5M " + "	5,5	5,5	10,2	8,9	38,3	38,3	37,1	12,4
1,0M " + "	16,1	16,1	17,1	9,3	24,1	24,1	33,1	11,9
$\begin{array}{c} \text{NNHNa/Ts} \\ \text{Ph} \end{array} \xrightarrow{\Delta}$	-	-	37,5	12,5	-	-	50,0	59,5

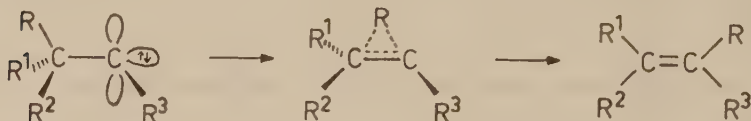
(Belichtungsdauer: 60min (dir.); 30min (sens.))

3.5.3 Diskussion

Bei der Photolyse von 116 in Diglyme entstehen 3 Produkte, die isomeren 1-Phenyl-1,3-butadiene 126 und 127 durch 1,2-Wasserstoffverschiebung und 2-Phenyl-1,3-butadien 122 durch eine Ethenylwanderung. Zusätzlich bildet sich bei der Belichtung von 115 in Natriummethanolatlösung der Methylether 125.

Die 1,2-Wasserstoffverschiebung findet aus dem Singulettzustand statt, wie MNDO-Berechnungen⁷³⁾ und experimentelle Untersuchungen⁷⁴⁾ zeigen. Chapman gelang eine direkte Beobachtung der intramolekularen 1,2-Wasserstoffverschiebung am Phenylethyliden durch IR-Spektroskopie.⁸⁷⁾ Der Reaktionsmechanismus ist charakterisiert durch eine Bewegung der C-R-Bindung (R: wandernde Gruppe; hier R = H) in Richtung auf das leere p-Orbital des Carbenkohlenstoffs.⁷³⁾

Schema 28:

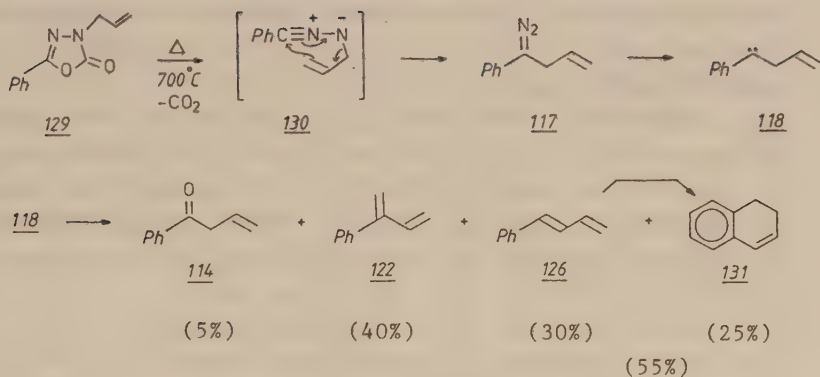


(E)- und (Z)-1-Phenyl-1,3-butadien entstehen im Verhältnis von ungefähr 2:1, bei der Pyrolyse im Verhältnis 4:1.

Der Anteil des Ethenylwanderungsprodukt liegt mit 16,0% (in Diglyme) bzw. 12,3% (in 0,2M NaOMe/MeOH) deutlich niedriger als beim 1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-butenyliden 3. Er ist nur bei der Pyrolyse von 116 mit 37,5% deutlich größer.

127 ist thermisch instabil und isomerisiert zu 126. So wird bei der Pyrolyse von 2-Phenyl-1,3,4-oxadiazolin 129⁶⁹⁾ bei 700 °C kein Z-Isomeres 127 mehr gefunden. Sonst stimmen die Ergebnisse mit denen der Pyrolyse bei 280 °C gut überein. Man findet nur zusätzlich das Keton 114 und 1,2-Dihydronaphthalin 131, das unter diesen Bedingungen aus 126 durch eine sigma-trope Umlagerung gebildet wird.

Schema 29:



Bei der direkten Belichtung in Diglyme werden nur Singulettprodukte gefunden, bei der direkten Photolyse in Natrium-methanolatlösung entsteht 4-Phenyl-1-buten 123 nur zu 0,8%. 123 kann durch eine Wasserstoffabstraktion aus dem Triplettcarben entstehen. Der Anteil an 123 steigt bei sensibilisierten Photolysen, wogegen alle anderen Kohlenwasserstoffe abnehmen. Dies spricht für eine Bildung von 123 aus dem Triplettcarben.

Es fällt auf, daß der Anteil an 123 in Diglyme sehr viel größer ist als in Methanolatlösung. Dies könnte durch eine unterschiedliche Stabilisierung des Singulett- bzw. Triplettcarbens in beiden Lösungsmitteln zustande kommen. So fand Tomioka eine Stabilisierung von Singulettarylcarbenen durch Komplexierung mit 1,4-Dioxan, was ein unterschiedliches Verhältnis von O-H-Insertion zur Addition an Olefine zur Folge hat.⁷⁵⁾ Dieser Effekt ist bei den Carbenen mit zwei Methylgruppen in Nachbarposition zum Carbenkohlenstoff wahrscheinlich durch eine stärkere Abschirmung nicht signifikant.

Mit zunehmender Sensibilisatorkonzentration und Basenstärke steigt der Anteil an 122, wobei die Werte für die Umsetzung in 1,0M NaOMe/MeOH etwas abweichen, weil hier wahrscheinlich basenkatalysierte Reaktionen wie die Shapiro-Reaktion^{92c)} in den Vordergrund rücken.

Bei zunehmender Basenstärke wird eine Abnahme des Methyl-etheranteils von 59,1% (0,1M) auf 24,1% (1,0M) beobachtet.

Mit zunehmender Sensibilisatorkonzentration nimmt der Anteil von 126 zugunsten von 127 ab. Hier findet eine Isomerisierung statt, die auch bei längerer Belichtung beobachtet werden kann.

Bei der sensibilisierten Belichtung in Diglyme steigt der Anteil an 123 mit der Zeit sehr stark (nach 90 Minuten liegt er bei 64,7%), weil die 1,3-Butadiene 122, 126 und 127 unter diesen Bedingungen möglicherweise sehr viel instabiler als 123 sind und polymerisieren.

Um eine Isomerisierung von 126 weitgehend zu unterdrücken, wird eine Photolyse von 116 durch eine 0,1M NaNO₂-Filterlösung durchgeführt, die nur für Licht mit einer Wellenlänge von über 400nm durchlässig ist.⁷⁶⁾

Dabei bleibt das Verhältnis der Diene über einen Zeitraum von 60 Minuten annähernd konstant. Das Verhältnis von (E)- zu (Z)-1-Phenyl-1,3-butadien beträgt hier ungefähr 4:1.

Die Zusammensetzung der 1,3-Butadiene ist für alle Photolysen ungefähr gleich, wie die Tabelle 9 wiedergibt.

Die Ergebnisse der direkten und sensibilisierten Photolysen sind auch hier wieder sehr ähnlich.

Tab.9: Verhältnis der Butadiene bei den Photolysen
Belichtungsdauer: 30 Minuten

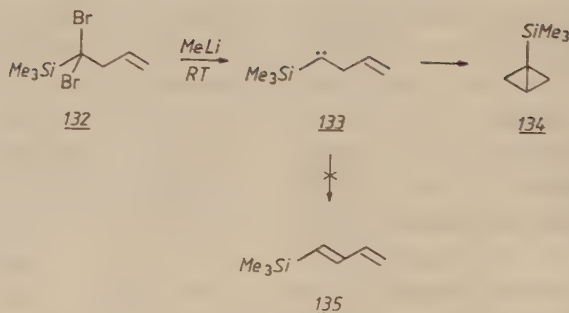
<u>116</u> $\xrightarrow{h\nu}$	<u>122</u>	<u>127</u>	<u>126</u>
Diglyme	16,6	21,7	61,7
Diglyme/Filterlösung	20,3	16,2	63,9
Diglyme +0,4M Sens.	20,5	15,9	63,6
0,2M NaOMe/MeOH	15,9	26,2	57,9
0,2M NaOMe/MeOH +0,1M Sens.	17,2	14,9	67,9
„ +0,2M Sens.	16,8	13,9	69,3
„ +0,4M Sens.	13,2	19,5	67,3
„ +0,8M Sens.	14,2	20,7	65,1
0,1M NaOMe/MeOH +0,4M Sens.	21,3	24,7	54,0
0,2M NaOMe/MeOH + „	18,0	22,9	59,1
0,5M NaOMe/MeOH + „	18,1	15,8	66,1

Bei allen Untersuchungen wird kein 1-Phenylbicyclo [1.1.0]-butan 128 gefunden. Eine intramolekulare Addition an die Doppelbindung findet also nicht statt. Allerdings kann 128 nicht zum Vergleich hergestellt werden. Eine Darstellung analog 3.2.1 (Schema 14) gelingt nicht, weil bei der Umsetzung von 1,1-Dibrom-2-phenyl-2-methylcyclopropan mit Methyllithium als einziges Produkt 1-Phenyl-1-methylallen entsteht.⁸⁶⁾

Carbenoide zeigen im Vergleich zu "freien" Carbenen meist ein unterschiedliches Reaktionsverhalten.¹⁾ Ersetzt man beim Carben 118 die Phenylgruppe durch eine Trimethylsilylgruppe, so bildet sich bei der Zersetzung von 132 der Bicyclus 134 durch eine intramolekulare Addition, wogegen man kein Produkt aus einer 1,2-Wasserstoffverschiebung findet.⁷⁷⁾

Dies zeigt, daß eine intramolekulare Addition an eine Doppelbindung in β/γ -Stellung durchaus möglich ist. Im Gegensatz zum Carbenoid 133 ist bei dem Carben 118 aber die 1,2-Wasserstoffverschiebung und die Ethenylwanderung effektiver als die Addition.

Schema 30:

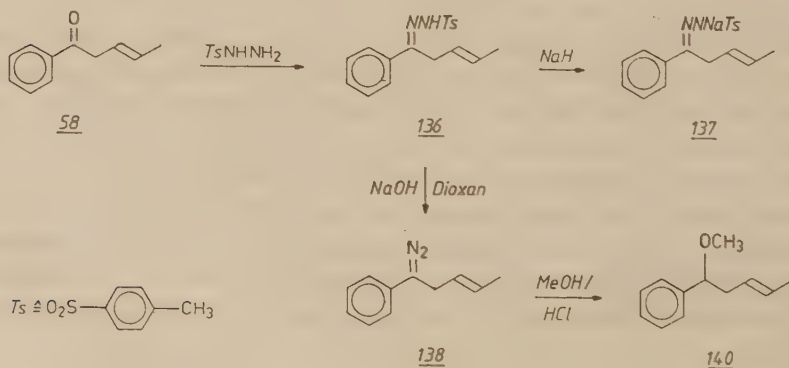


3.6 (E)-1-Phenyl-3-pentenyliden

Von Interesse bei diesem Carben ist, ob auch hier wie beim (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden durch eine Addition der entsprechende Bicyclus gebildet wird.

3.6.1 Synthesen

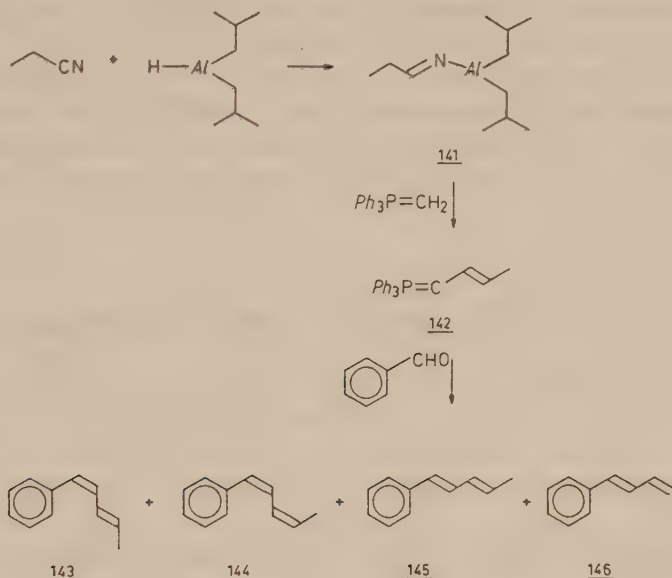
Schema 31:



Aus dem Keton 58 (siehe 3.2.1) wird das Tosylhydrazon 136 und dessen Natriumsalz 137 hergestellt.

Das Tosylhydrazon 136 wird mit NaOH in Dioxan in die Diazoverbindung 138 überführt,¹²⁶⁾ die mit methanolischer HCl versetzt wird. Der Methylether 140 wird aus der Reaktionslösung durch HPLC abgetrennt.

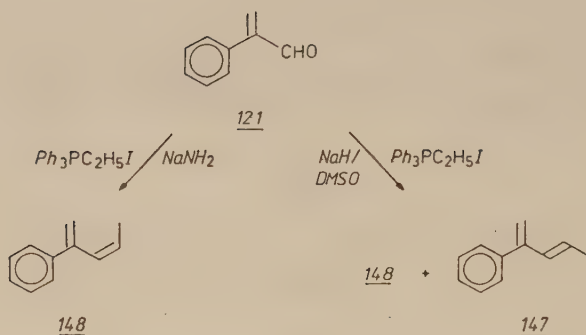
Schema 32:



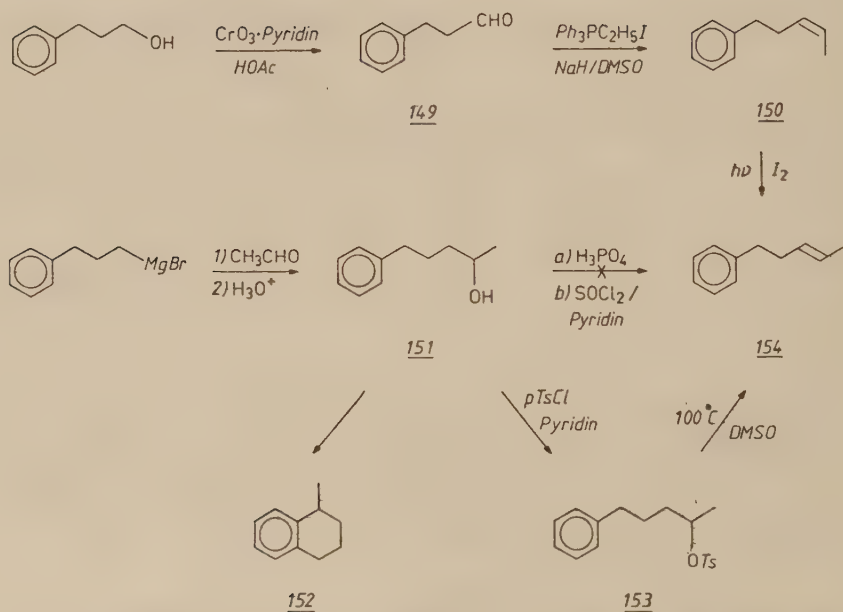
Aus Diisobutylaluminiumhydrid und Propionitril erhält man Diisobutylaluminium-propylidenamid 141, das mit Triphenylphosphinmethylen zu Triphenylphosphincrotyliden 142 reagiert.⁷⁸⁾ Umsetzung mit Benzaldehyd führt zu einem Gemisch der vier isomeren 1-Phenyl-1,3-pentadiene 143 bis 146, die durch PGC getrennt und charakterisiert werden.⁷⁸⁾⁷⁹⁾

Wittig-Reaktion von Atropaldehyd 121 mit Triphenylethylphosphoniumiodid liefert mit NaH/DMSO ein Gemisch der isomeren 2-Phenyl-1,3-pentadiene 147 und 148,⁸⁰⁾ während durch die Umsetzung mit Natriumamid das reine Isomere 148 gebildet wird.

Schema 33:



Schema 34:



3-Phenylpropanol wird zu 3-Phenylpropanal 149 oxidiert.⁸¹⁾
Wittig-Reaktion von 149 mit Triphenylethylphosphoniumiodid
und NaH/DMSO führt zur Bildung von (Z)-5-Phenyl-2-penten
150.⁸²⁾

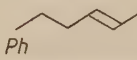
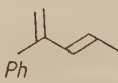
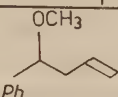
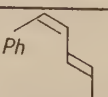
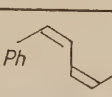
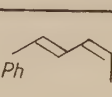
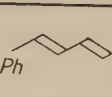
Das E-Isomere ⁸²⁾⁸³⁾ wird durch eine Iod-katalysierte photochemische Isomerisierung zwar gebildet, jedoch reicht die Ausbeute nicht zur Charakterisierung. Auch Dehydratisierungen von 5-Phenyl-2-pentanol 151, das durch Grignard-Reaktion aus 3-Phenyl-propylmagnesiumbromid und Acetaldehyd hergestellt wird, ⁸⁴⁾ führt nicht zu ausreichenden Mengen an 154. Es entsteht hierbei als Hauptprodukt 1-Methyltetralin 152. Deshalb wird 151 in das Tosylat 153 überführt, dessen Eliminierung mit DMSO ⁸⁵⁾ zu einem 2:1-Gemisch aus (E)- und (Z)-5-Phenyl-2-penten 154 und 150 führt. Die beiden Isomeren lassen sich nicht trennen. Durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren des Gemisches der Isomeren und des reinen Z-Isomeren kann das E-Isomere 154 spektroskopisch charakterisiert werden.

3.6.2 Photolysen und Pyrolysen

Im Schema 35 und in der Tabelle 10 sind die Ergebnisse der Photolysen von 136 und 137 und der Pyrolysen von 137 zusammengefaßt. Die Tabellen auf den Seiten 204 und 205 zeigen die Zeitabhängigkeit der Photolysen in Diglyme und Methanolatlösung.

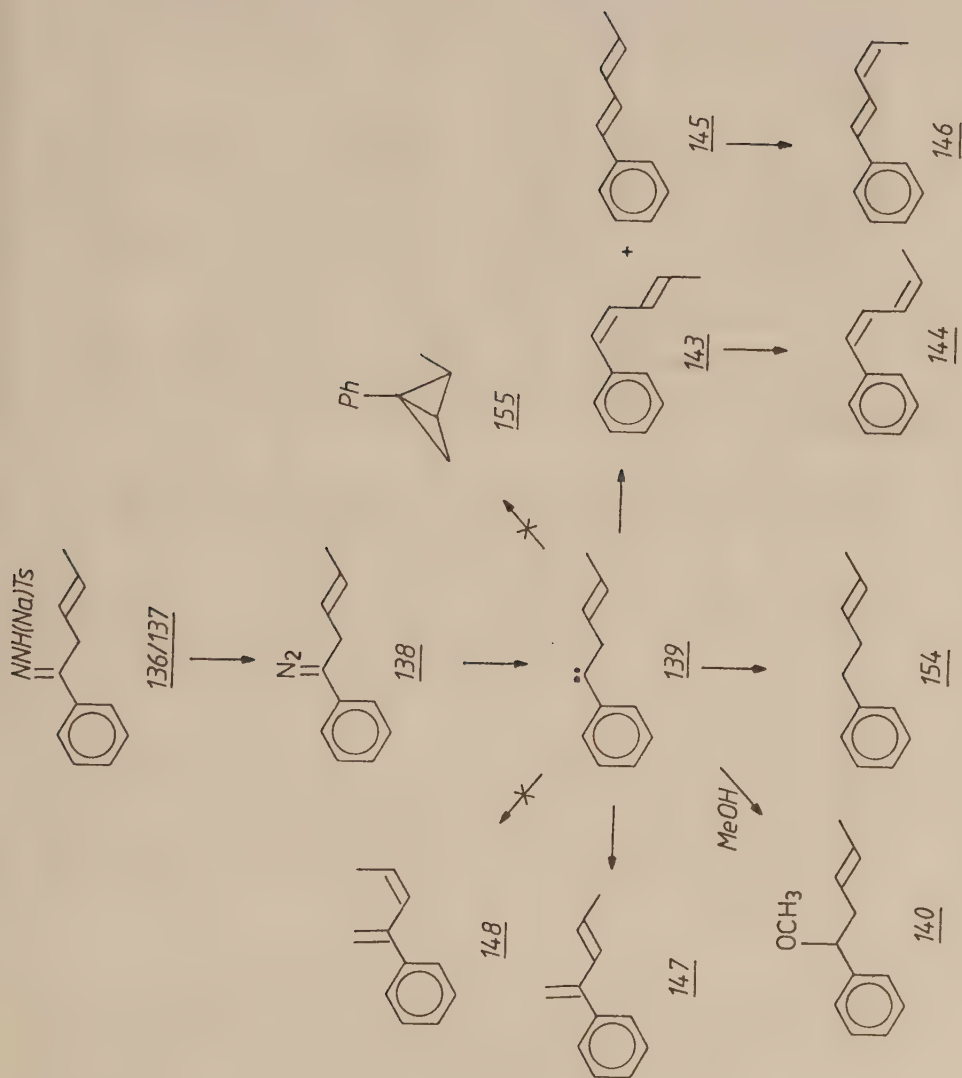
Um die photochemische Isomerisierung der 1-Phenylpentadiene genauer zu untersuchen, wird ein Gemisch des E,Z- und des E,E-Isomeren unter direkten und sensibilisierten Bedingungen, mit und ohne 0,1M NaNO₂-Filterlösung belichtet (vgl. 3.6.3). Es wird sowohl ein analytischer als auch ein präparativer Ansatz der Pyrolyse von 137 durchgeführt. Die drei Pyrolyseprodukte können durch HPLC getrennt und charakterisiert werden. Sie entstehen aber auch bei der Synthese der übrigen Vergleichssubstanzen (siehe 3.6.1).

Tabelle 10:

								abs. Ausb. / %
Diglyme	-	154	147	140	143	144	146	145
Diglyme + 0,4M Ph ₂ CO	10,1	10,1	10,1	-	27,1	11,6	6,1	45,1
Diglyme + 0,8M Ph ₂ CO	18,1	18,1	5,8	-	16,7	6,2	12,3	47,5
0,2M NaOMe/MeOH	-	-	13,1	11,3	18,5	7,5	11,3	38,8
1,0M NaOMe/MeOH	-	-	11,0	5,8	21,4	1,2	3,0	50,0
0,2M NaOMe/MeOH	-	-	-	-	16,0	0,8	3,1	63,3
+ 0,1M Ph ₂ CO	2,8	13,6	23,8	12,8	4,9	10,0	32,1	35,2
+ 0,2M Ph ₂ CO	4,6	14,8	26,5	9,9	3,8	9,4	31,0	24,8
+ 0,4M Ph ₂ CO	4,3	15,3	30,9	10,5	5,0	9,1	24,9	17,3
+ 0,8M Ph ₂ CO	4,2	15,0	28,3	11,6	5,1	9,5	26,3	11,1
0,1M NaOMe/MeOH + 0,4M S.	0,7	11,5	18,9	11,9	3,2	10,7	43,1	-
0,2M " + "	2,7	12,9	22,2	8,5	2,2	8,9	42,6	-
0,5M " + "	5,5	13,1	19,3	8,3	2,6	9,0	42,2	-
1,0M " + "	12,5	6,2	7,1	7,4	0,8	5,9	60,1	-
	-	32,1	-	15,5	-	-	52,4	72,3

(Belichtungsdauer: 60min (dir.); 30min (sens.))

Schema 35:



3.6.3 Diskussion

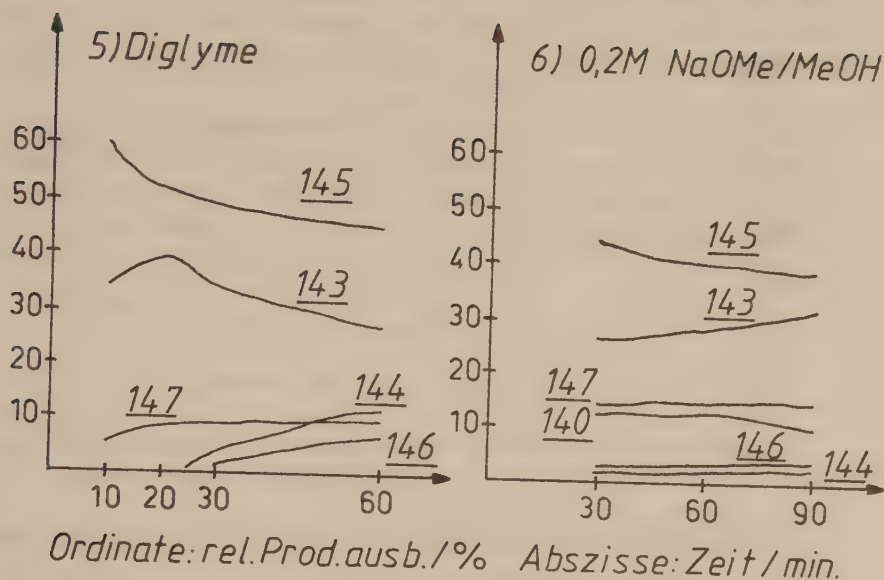
Als Hauptprodukte der Pyrolyse von 137 und der Photolyse in Diglyme entstehen durch 1,2-Wasserstoffverschiebung (Z,E)-1-Phenyl-1,3-pentadien 143 und (E,E)-1-Phenyl-1,3-pentadien 145 und durch Methylethenylwanderung (E)-2-Phenyl-1,3-pentadien 147.

Die relativen Produktausbeuten sind ähnlich wie bei der Umsetzung des 1-Phenyl-3-butenylidens. Der Anteil an Ethenylwanderungsprodukt ist beim (E)-1-Phenyl-3-pentenyliden in Diglyme und bei der Pyrolyse etwas kleiner, in Methanolatlösung etwas größer als beim 1-Phenyl-3-butenyliden.

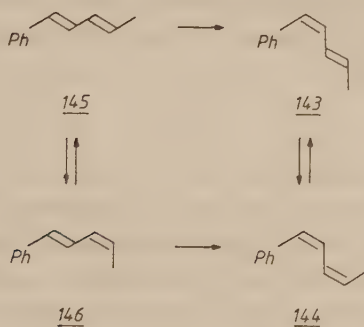
Die Tatsache, daß kein (Z)-2-Phenyl-1,3-pentadien gefunden wird, bestätigt das Ergebnis mit (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentyliden und spricht für eine synchrone 1-Propenylwanderung.

Zusätzlich entstehen bei den Photolysen (Z,Z)-1-Phenyl-1,3-pentadien 144 und (E,Z)-1-Phenyl-1,3-pentadien 146. Wie die zeitliche Verfolgung der Photolysen zeigt, sind dies aber keine Primärprodukte aus dem Carben, sondern sie bilden sich durch photochemische Isomerisierung aus 143 und 145. Die Ergebnisse werden in den Diagrammen 5 und 6 verdeutlicht. Man sieht, daß dieser Effekt in Methanolatlösung nicht so stark wie in Diglyme ist.

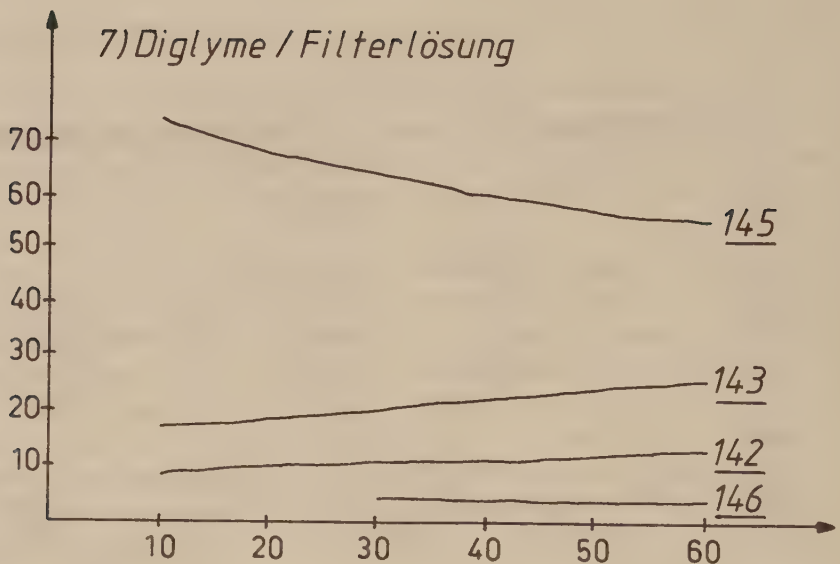
Daß auch Isomerisierungen von 145 nach 143 und von 146 nach 144 nicht ausgeschlossen werden können, zeigen Blindversuche mit 145 und 146 unter direkten und sensibilisierten Bedingungen. Diese Ergebnisse werden auf der Seite 205 wiedergegeben.



Schema 36:



Diese Isomerisierungen können bei Belichtung durch eine 0,1M NaNO_2 -Filterlösung zwar verlangsamt, aber nicht ganz vermieden werden, wie die Tabelle auf der Seite 206 und das Diagramm 7 zeigen.



Ordinate: rel. Prod. ausb. / % Abszisse: Zeit / min.

Bei den Belichtungen in Natriummethanolatlösung entsteht zusätzlich aus dem Singulettcarben der Methylether 140, dessen Anteil geringer ist als beim 1-Phenyl-3-butenyliden und etwa gleich groß wie beim (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden.

Während bei den sensibilisierten Photolysen der Anteil am Ethenylwanderungsprodukt und an den 1,2-Wasserstoffverschiebungsprodukten, die alle aus dem Singulettcarben entstehen, sinkt, bildet sich 5-Phenyl-2-penten 154 nur unter diesen Bedingungen. Der Anteil an 154 steigt mit zunehmender Sensibilisatorkonzentration in Diglyme mehr als in Methanolatlösung und ist in Diglyme größer als in Methanolatlösung. Auch hier macht sich wahrscheinlich der in Kapitel 3.5.3 besprochene Lösungsmittelleffekt bemerkbar.

154 entsteht wahrscheinlich aus dem Tripletcarben durch Wasserstoffabstraktion. Sein Anteil ist in Diglyme geringer als beim 1-Phenyl-3-butenyliden aber größer als beim 1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden.

Bei den Zersetzungen von 136 und 137 entsteht kein Bicyclus 155. Im Gegensatz zum (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden kann hier die Addition nicht mit den anderen Singulettreaktionen konkurrieren. Die 1,2-Wasserstoffverschiebung ist sehr viel effektiver.

3.7 (Z)-1-Phenyl-3-pentenyliden

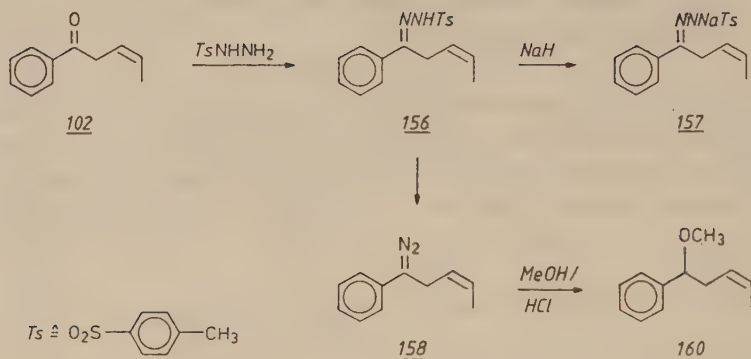
Weil das Tosylhydrazon 156 leichter gebildet wird als sein Dimethylderivat 105, sind hier im Gegensatz zum (Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden Untersuchungen mit reinem cis-Edukt möglich und somit eine bessere Absicherung der Ergebnisse im Vergleich zum E-Isomeren, insbesondere im Hinblick auf die Stereochemie der Ethenylwanderung.

3.7.1 Synthesen

Man stellt aus dem Keton 102 (siehe 3.3.1) das Tosylhydrazon 156 und dessen Natriumsalz 157 her.

Mit NaOH in Dioxan reagiert 156 zu der Diazoverbindung 158, die mit methanolischer HCl versetzt wird. Aus der Reaktionslösung wird der Methylether 160 durch HPLC abgetrennt.

Schema 37:



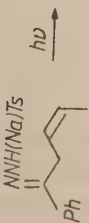
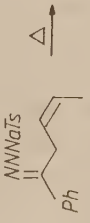
3.7.2 Photolysen und Pyrolyse

Die Ergebnisse der Photolysen von 156 und 157 und der Pyrolyse von 157 sind in der Tabelle 11 und im Schema 38 zusammengefaßt. Die Tabellen auf den Seiten 223 und 224 zeigen die Ergebnisse zeitabhängiger Photolysen in Diglyme und Methanolatlösung.

Zur Vermeidung der photochemischen Isomerisierungen der Phenyl-1,3-pentadiene wird eine Photolyse durch eine 0,1M NaNO_2 -Filterlösung durchgeführt.

Bis auf den Methylether 160 sind alle weiteren Produkte als Vergleich für die Untersuchungen des (E)-1-Phenyl-3-pentenylidens bereits hergestellt worden.

Tabelle 11:

 $\xrightarrow{h\nu}$	150	147	148	160	143	144	146	145	abs. Ausb.
Diglyme	-	5,7	10,1	-	16,4	18,2	28,5	21,1	69,3
Diglyme/Filterlsg.	-	-	8,9	-	-	18,0	73,1	-	
Diglyme +0,8M Sens.	18,3	1,5	4,7	-	8,2	18,6	33,1	15,6	16,9
0,2M NaOMe/MeOH	-	-	12,2	11,3	1,3	17,1	52,8	5,3	79,9
0,2M NaOMe/MeOH									
+0,1M Sens.	0,7	2,7	9,7	15,9	1,0	14,7	49,9	5,4	46,4
+0,2M Sens.	1,1	6,5	8,7	23,7	1,6	8,3	41,8	8,3	37,2
+0,4M Sens.	1,7	6,9	7,3	21,1	3,0	10,3	39,2	10,5	22,8
+0,8M Sens.	2,7	9,3	5,9	23,5	4,6	7,8	34,4	11,8	11,2
 $\xrightarrow{\Delta}$	-	-	34,5	-	-	22,4	43,1	-	68,9

(Belichtungsdauer: 60min (dir.); 30min (sens.); 30min (Filterlsg.))

3.7.3 Diskussion

Hauptprodukte der Photolysen und der Pyrolyse sind (E,Z)- und (Z,Z)-1-Phenyl-1,3-pentadien 146 und 144, die durch eine 1,2-Wasserstoffverschiebung entstehen, und (Z)-2-Phenyl-1,3-pentadien 148, das durch Methylethenylwanderung gebildet wird. Die Produktausbeuten sind ähnlich denen der Zersetzung von 136 und 137.

Isomerisierungen der Phenyl-1,3-pentadiene treten hier noch stärker auf als beim E-Isomeren, insbesondere bei längerer Belichtung (Tabellen S. 223 und S. 224), können aber bei Belichtung durch eine Filterlösung nahezu vermieden werden. Im Gegensatz zum E-Isomeren bildet sich zusätzlich durch cis-trans-Isomerisierung aus 148 (E)-2-Phenyl-1,3-pentadien 147. Dieser Effekt ist, wie auch die Isomerisierungen der 1-Phenyl-1,3-pentadiene, in Methanolatlösung nicht ganz so deutlich wie in Diglyme und tritt verstärkt bei Belichtungen durch einen Quarzlampenschacht auf. (Tabelle S. 224)

Eine sensibilisierte Photolyse in Diglyme zeigt, daß der Einfluß des Sensibilisators auf die Isomerisierungen gering ist.

Bei Photolysen von 156 in Natriummethanolatlösung bildet sich zusätzlich der Methylether 160 in gleicher Ausbeute wie der Methylether 140 bei der Belichtung von 136.

Als einziges Produkt aus dem Triplettcarben entsteht bei sensibilisierten Belichtungen durch Wasserstoffabstraktion (Z)-5-Phenyl-2-penten 150.

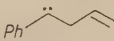
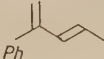
Der Bicyclus 161 bildet sich nicht. Eine intramolekulare Addition an die Doppelbindung findet auch hier nicht statt.

Die Bildungsweise der entstehenden Produkte und deren relativer Produktanteil entsprechen denen der Produkte aus dem (E)-1-Phenyl-3-pentenyliden.

3.8 Zusammenfassende Diskussion

Bei den Singulettreaktionen tritt als Konkurrenzreaktion zur Umlagerung bei den Carbenen 118, 139 und 159 die 1,2-Wasserstoffverschiebung an die Stelle der Insertion bzw. Addition. Das Verhältnis Umlagerung/Wasserstoffverschiebung ist bei den drei Carbenen ungefähr gleich und liegt deutlich unter den Werten für das Verhältnis Umlagerung/Insertion bzw. Umlagerung/Addition bei den Carbenen 3, 64 und 108 (0,77 bis 0,85).

Tabelle 12:

Carben	Umlagerungsprodukt	rel. Produktanteil/% bei Phot. in Diglyme
 <u>118</u>	 <u>122</u>	16,0
 <u>139</u>	 <u>147</u>	10,0
 <u>159</u>	 <u>148</u>	15,8*

* hier ist der Anteil an E-Isomeren, das aus dem Z-Isomeren gebildet wird, mit berücksichtigt.

- a) (118): U/W = 0,19 b) (139): U/W = 0,11
c) (159): U/W = 0,19

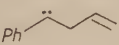
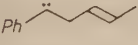
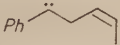
U: rel. Anteil der Umlagerungsprodukte

W: rel. Anteil der 1,2-Wasserstoffverschiebungsprodukte

Die 1,2-Wasserstoffverschiebung ist also in Konkurrenz zur Ethenylwanderung sehr viel effektiver als die C-H-Insertion bzw. Addition.

Sie liefert eine Mischung von isomeren Dienen. Wie aus der Tabelle 13 ersichtlich ist, entsteht bei allen Zersetzungsreaktionen jeweils mehr trans-Produkt.

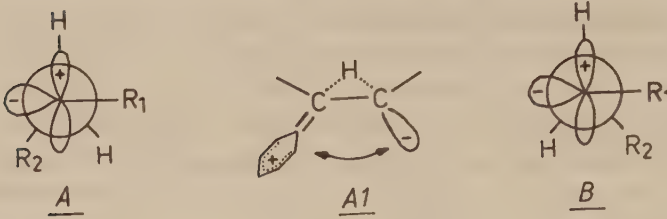
Tabelle 13:

Carben	Generierung durch	cis(%)	trans(%)	cis/trans
 <u>118</u>	a) b)	18,1 12,5	61,3 50,0	0,30 0,25
 <u>139</u>	a) b)	27,8 15,5	59,2 52,4	0,47 0,30
 <u>159</u>	a) b)	15,7 22,4	75,4 43,1	0,21 0,52

- a) Photolyse in Diglyme durch Filterlösung
 b) Pyrolyse; T = 280°C

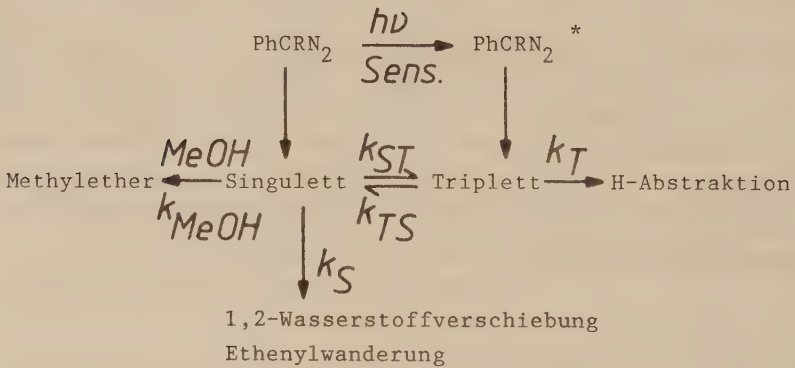
Yamamoto und Moritani konnten zeigen, daß die Stereochemie der 1,2-Wasserstoffverschiebung von sterischen und elektrostatischen Faktoren abhängt.¹³⁸⁾ Befinden sich Alkyl- oder Arylreste in Nachbarposition zum Carbenkohlenstoff, so findet eher eine Anziehung als eine Abstoßung zwischen dem Carben-elektronenpaar und R₂ statt. Die Konformation A sollte daher

sowohl elektrostatisch als auch sterisch günstiger sein als die Konformation B. Dies erklärt die bevorzugte Bildung der trans-Isomeren.



Zur Diskussion des Singulett-Triplett-Gleichgewichtes dient das folgende Schema.

Schema 39:



Bei den direkten Belichtungen werden fast nur Singulettprodukte gefunden. Lediglich bei der Photolyse von 116 in Natriummethanolatlösung wird zu 0,8% ein Triplettprodukt gebildet.

Genau wie bei den Carbenen 3, 19, 64 und 108 läuft die Produktbildung aus dem Singulettzustand sehr viel schneller ab als das ISC zum Triplettniveau.

Der Anteil der Produkte aus dem Triplettcarben bei sensibilisierten Photolysen ist ähnlich gering wie bei den Carbenen mit zwei Methylgruppen in Nachbarposition zum Carbenkohlenstoff, wie Tabelle 14 zeigt.

Tab.14: Verhältnis Triplettprodukte/Singulettprodukte
bei sensibilisierten Photolysen

				
Diglyme	+ 0,4M Sens.	0,39	0,11	
	+ 0,8M Sens.		0,22	0,22
NaOMe/MeOH	+ 0,1M Sens.	0,02	0,03	0,01
	+ 0,2M Sens.	0,02	0,05	0,01
	+ 0,4M Sens.	0,03	0,05	0,02
	+ 0,8M Sens.	0,04	0,04	0,03

Die Triplett-Singulett-Umwandlung ist schneller als die Triplettreaktion.

Der Lösungsmiteleinfluß auf das Singulett-Triplett-Gleichgewicht ist hier größer als bei den Carbenen mit zwei Methylgruppen in Nachbarposition zum Carbenkohlenstoff. Die Werte der Photolysen in Diglyme weichen stärker von denen der Photolysen in Methanolatlösung ab. Dieser Effekt wurde bereits in Kapitel 3.5.3 diskutiert.

Für eine schnelle Einstellung des Singulett-Triplett-Gleichgewicht sprechen auch hier wieder die ähnlichen Ergebnisse der direkten und sensibilisierten Photolysen.

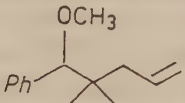
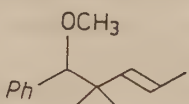
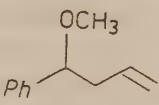
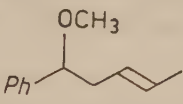
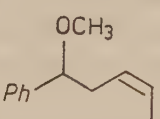
Der Energieunterschied zwischen Triplett- und Singulettniveau dürfte ähnlich gering sein wie bei den Carbenen 3, 19, 64 und 108.

ΔE_{ST} hängt von der Struktur und von elektronischen Faktoren ab. Eine Kontraktion des Bindungswinkels am Carbenkohlenstoff führt dazu, daß die Energie des Triplets schneller steigt als die des Singulets. Die Destabilisierung des Triplets könnte beispielsweise ein wichtiger Faktor für den Unterschied von ΔE_{ST} zwischen Fluorenyliden, Diphenylmethylen und 9-Mesityl-9,10-dihydro-9-boranthryliden sein.¹¹⁾ Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, ist ΔE_{ST} umso geringer, je kleiner der Bindungswinkel am Triplettcarbenkohlenstoff ist.

Während bei Diarylcarbenen der Energieunterschied durch die Drehung der Arylringe beeinflusst wird,¹¹²⁾ haben unterschiedliche Alkylreste offensichtlich keine große Auswirkung auf ΔE_{ST} .

Wie schon in Kapitel 3.1.3 kurz erwähnt, steigt der relative Methyletheranteil bei sensibilisierten Photolysen. Dies trifft auf alle bisher untersuchten Systeme zu und wird in der Tabelle 15 noch einmal verdeutlicht.

Tab.15:

	rel. Methyletheranteil/%	
	direkte Belichtung	sens. Belichtung ($c_{\text{Sens}} = 0,2\text{M}$)
<u>20</u> 	62,8	69,3
<u>66</u> 	11,8	39,5
<u>125</u> 	22,0	43,1
<u>140</u> 	11,3	26,5
<u>160</u> 	11,3	23,7

Mit Ausnahme des 5-Phenyl-5-methoxy-4,4-dimethyl-1-pentens, dessen Anteil schon bei der direkten Photolyse sehr groß ist und bei Sensibilisierung nur wenig zunimmt, sind die relativen Ausbeuten der übrigen Methylether bei direkten Photolysen ähnlich und nehmen unter sensibilisierten Bedingungen stark zu (Verdoppelung bis Verdreifachung).

Dies widerspricht den experimentellen Ergebnissen bei anderen Arylcarbenen²⁴⁾ und der Annahme, daß die Methyletherbildung aus dem Singulettcarben erfolgt.²¹⁾²²⁾

Zum Versuch einer Erklärung dieses Ergebnisse wird zunächst der Zusammenhang zwischen Stabilität der Diazoverbindungen und der Methyletherbildung untersucht.

Es werden zwei Proben 20minütiger direkter und sensibilisierter Photolysen von 115 mehrere Tage im Dunkeln stehen gelassen (siehe Tabelle S. 194).

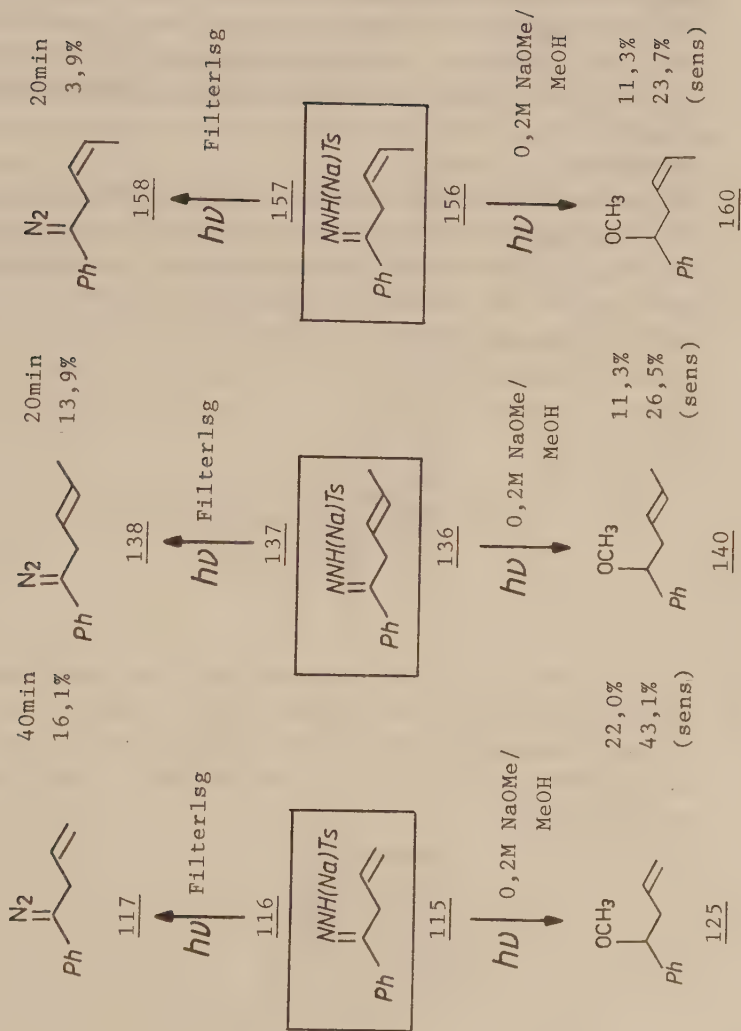
Der Methyletheranteil, der nach 20 Minuten direkter Belichtung bei 10,4% liegt, steigt innerhalb von 66 Stunden fast um das vierfache auf 39,9%, während er nach 20 minütiger sensibilisierter Belichtung bereits bei 40,9% liegt und trotzdem innerhalb von 66 Stunden auf 50,7% ansteigt.

Bei sensibilisierter Belichtung läuft der Zerfall der Diazoverbindung schneller ab und es entsteht mehr Ether. Nach 20 Minuten ist weniger Diazoverbindung in der Reaktionslösung mit Sensibilisator als in der anderen Probe, deren Methyletheranteil geringer ist, aber im Dunkeln schneller zunimmt. Der Methylether könnte daher auch aus einer protonierten Diazoverbindung und nicht nur aus einem protonierten Carben entstehen.

Schema 40 zeigt den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit der Bildung bzw. des Zerfalls der Diazoverbindungen 117, 138 und 158 und dem relativen Methyletheranteil bei direkten und sensibilisierten Photolysen.

Zur Ermittlung des Anteils an Diazoverbindung wird bei der direkten Belichtung der Natriumsalze in Diglyme durch eine Filterlösung, die sehr viel langsamer abläuft als eine Photolyse durch Duranglas, zu einem bestimmten Zeitpunkt ein Teil der Probe mit methanolischer HCl versetzt und aus dem daraus resultierendem Methyletheranteil auf den relativen Anteil an Diazoverbindung zu diesem Zeitpunkt geschlossen.

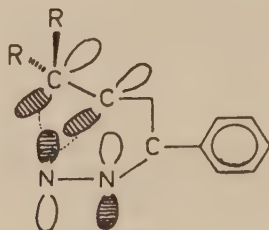
Schema 40:



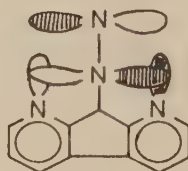
Man sieht, daß die Diazoverbindung 117 langsamer umgesetzt wird als 138 und 158. Je langsamer die Diazoverbindung reagiert, desto größer ist der Anteil an Methylether, sowohl bei der direkten als auch bei der sensibilisierten Belichtung. Auch dies läßt vermuten, daß ein Teil der Methylether aus den Diazoverbindungen hervorgeht.

Mit zunehmender Basenkonzentration nimmt der Methyletheranteil bei gleicher Sensibilisatorkonzentration ab. Dieser Effekt ist stärker bei der stabileren Diazoverbindung 117 (Abnahme von 59,1% in 0,1M NaOMe/MeOH auf 24,1% in 1,0M NaOMe/MeOH) als bei 138.

Die langsame Photolyse der hier untersuchten Diazoverbindungen könnte durch eine π - π -Wechselwirkung zwischen dem LUMO der Diazogruppe und dem HOMO des Olefins zustande kommen, wie Miyashi für die intramolekulare Cycloaddition von Allylsubstituierten Diazomethanen annimmt.⁸⁸⁾



Eine starke Stabilisierung einer Aryldiazoverbindung konnte Schuster beim 1,8-Diazafluorenylidin durch σ - π -Rückbindung der Elektronenpaare der Ringstickstoffatome mit dem antibindenden π -Orbital des α -Stickstoffs der Diazogruppe erklären.⁸⁹⁾



Falls die Stabilisierung durch eine Doppelbindung in γ/δ -Position größer ist, würde dies den weitaus höheren Methyletheranteil beim Carben 19 erklären. (Tabelle 14)

Der höhere relative Methyletheranteil bei sensibilisierten Photolysen könnte ein Folge der schnelleren Bildung und höheren stationären Konzentration der Diazoverbindungen sein.

Eine andere Erklärung wäre die unterschiedliche Stabilität von Kohlenwasserstoffen und Methylethern unter sensibilisierten Bedingungen.

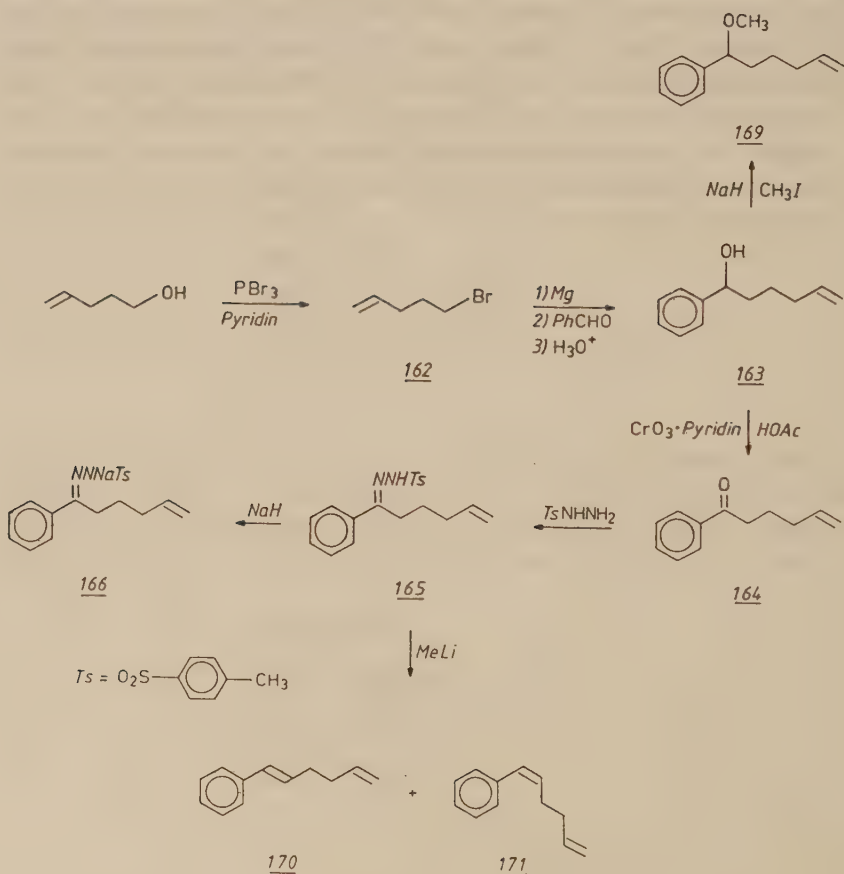
Wie Blindversuche mit einigen Kohlenwasserstoffen und Methylethern zeigen (5.3.2.d; 5.4.2.c) nimmt die Konzentration der Kohlenwasserstoffe unter sensibilisierten Bedingungen stark ab, während die der Methylether fast konstant bleibt. Dies würde bei Betrachtung der relativen Produktausbeuten zu einer Zunahme des Methyletheranteils führen. Die geringe Gesamtausbeute bei sensibilisierten Photolysen gibt dieser Alternative zusätzliches Gewicht.

3.9 1-Phenyl-5-hexenyliden

Als nächstes soll die Auswirkung einer räumlich etwas weiter entfernten Doppelbindung im Vergleich zu den zuvor behandelten Systemen untersucht werden.

3.9.1 Synthesen

Schema 41:

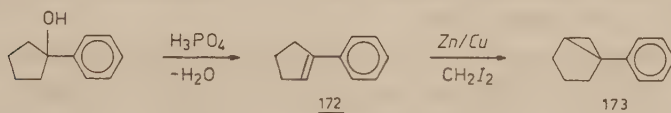


Aus 4-Pentenol erhält man mit Phosphortribromid 5-Brom-1-penten 162,⁹⁰⁾ das in einer Grignard-Reaktion mit Benzaldehyd zu 1-Phenyl-5-hexen-1-ol 163 umgesetzt wird.⁹¹⁾ Oxidation mit Chromtrioxid/Pyridin in Eisessig liefert 1-Phenyl-5-hexen-1-on 164,⁹¹⁾ das in das Tosylhydrazon 165 und dessen Natriumsalz 166 überführt wird.

Man erhält aus 163 durch Umsetzung mit Natriumhydrid und Iodmethan 6-Phenyl-6-methoxy-1-hexen 169.

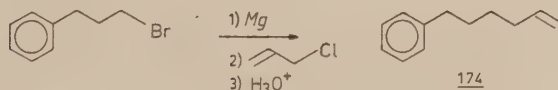
Durch eine Shapiro-Reaktion entstehen aus dem Tosylhydrazon 165 (E)- und (Z)-1-Phenyl-1,5-hexadien 170 und 171.⁹²⁾ Die beiden Isomeren werden durch HPLC getrennt.

Schema 42:



Bei der Dehydratisierung von 1-Phenylcyclopentanol bildet sich 1-Phenylcyclopenten 172,⁹³⁾ das in einer Simmons-Smith-Reaktion mit Zn/Cu und Methyleniodid zu 1-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan 173 reagiert.⁹⁴⁾⁹⁵⁾

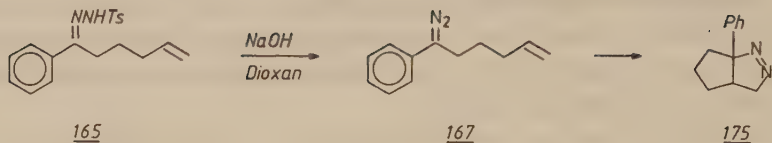
Schema 43:



6-Phenyl-1-hexen 174 wird durch eine Wurtz-Reaktion aus 3-Phenylpropylbromid und Allylchlorid gebildet.⁹⁶⁾

1-Phenyl-2,3-Diazabicyclo [3.3.0]octen-(2) 175 entsteht aus der Diazoverbindung 167 durch 12 stündiges Lagern im Dunkeln und wird durch HPLC aus der Reaktionslösung abgetrennt.

Schema 44:

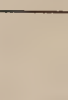
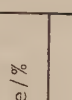
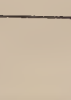
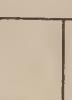
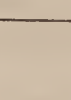


3.9.2 Photolysen und Pyrolysen

Zu Anfang der Untersuchungen werden direkte und sensibilisierte Photolysen und Pyrolysen ähnlich wie mit den zuvor behandelten Systemen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammengefaßt.

Da bei der Pyrolyse ein einziges Produkt gebildet wird, wird dieses Produkt aus einem präparativen Ansatz durch HPLC abgetrennt und als 1-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan 173 identifiziert. 173 ist, wie auch alle weiteren Photolyseprodukte, unabhängig hergestellt worden (3.9.1).

Tabelle 16:

 $\xrightarrow{h\nu}$	 <u>174</u>	 <u>171</u>	 <u>173</u>	 <u>170</u>	 <u>169</u>	abs. Ausbeute/%
Diglyme	-	4,4	87,3	8,3	-	72,4
Diglyme + 0,4M Ph ₂ CO	-	6,0	89,4	4,6	-	24,8
0,2M NaOMe/MeOH	-	4,1	81,2	5,3	9,4	74,2
0,2M NaOMe/MeOH + 0,4M Ph ₂ CO	-	2,6	81,3	-	16,1	39,5
0,5M NaOMe/MeOH	-	3,7	82,8	1,9	11,6	
1,0M NaOMe/MeOH	-	5,8	74,9	1,7	17,6	
 $\xrightarrow{\Delta}$	-	-	100,0	-	-	68,4

(Belichtungsdauer: 60min (dir.); 30min (sens.))

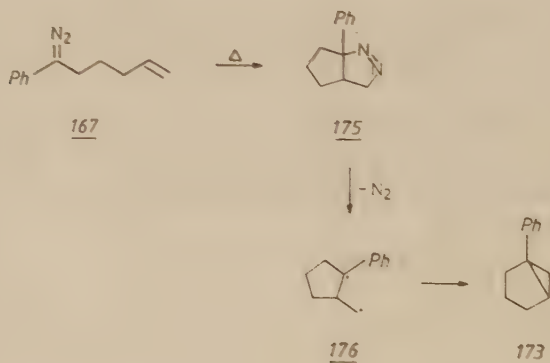
3.9.3 Diskussion

Aus der Diazoverbindung 167 entsteht durch eine $[2+3]$ -Cycloaddition das Pyrazolin 175, aus dem sich wahrscheinlich über eine diradikalische Zwischenstufe 176 der Bicyclus 173 bildet.⁹⁷⁾

Die experimentellen Befunde weisen auf eine starke Beteiligung des Pyrazolins 175 hin. Bei allen Photolyseproben wird 175 durch analytische HPLC nachgewiesen.

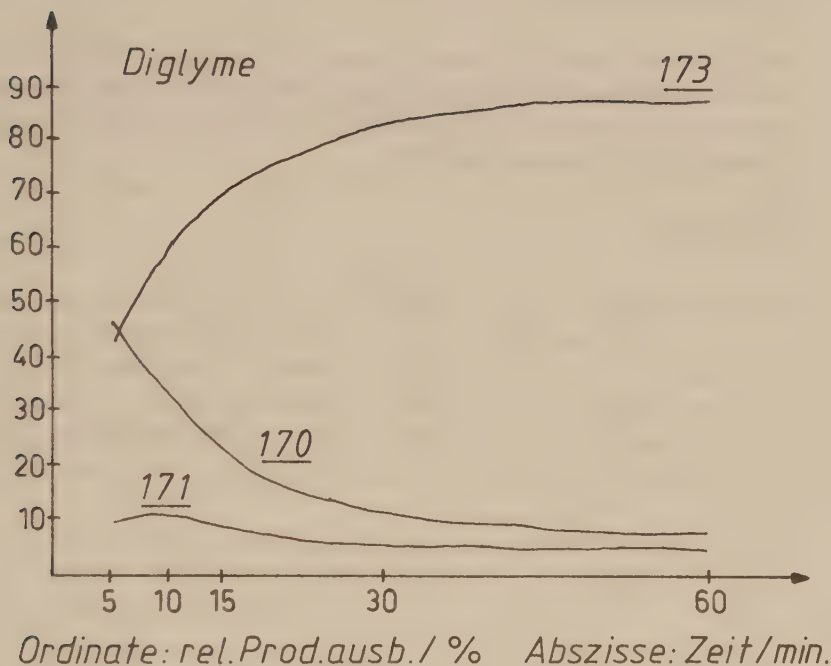
Durch Photolysen des unabhängig hergestellten Pyrazolins wird gezeigt, daß der Bicyclus 173 aus 175 gebildet wird. (siehe 5.9.2c)

Schema 45:



Verfolgt man den zeitlichen Ablauf einer Photolyse in Diglyme (Diagramm 8), so erkennt man eine kontinuierliche Zunahme des Anteils an Bicyclus 173, der nach 60 Minuten einen Grenzwert erreicht, während die relative Ausbeute der Diene 170 und 171, die durch eine 1,2-Wasserstoffverschiebung aus dem Singulettcarben gebildet werden, abnimmt. Der Verlauf der Kurven wird dadurch bestimmt, daß bei der Photolyse von 166 mehr Pyrazolin als Carben 168 entsteht.

Diagramm 8:



Aus diesem Grunde haben auch sensibilisierte Photolysen keinen besonderen Einfluß auf die Produktverhältnisse. Es wird auch kein 6-Phenyl-1-hexen 174, ein mögliches Tripletprodukt aus einer Wasserstoffabstraktion, gefunden.

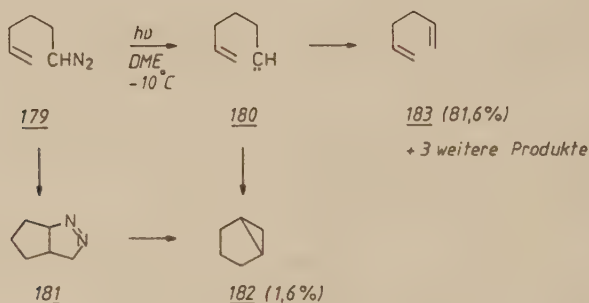
Der oben beobachtete Verlauf wird auch bei Belichtungen durch eine Filterlösung gefunden, nur ist durch die langsamere Bildung der Diazoverbindung der Ablauf zeitlich verzögert. Wie die Tabelle auf der Seite 233 zeigt, erreichen die Werte der Relativausbeuten erst nach 120 Minuten einen Grenzwert.

Dieses Ergebnis ist insofern unerwartet, weil die Bestrahlung durch eine Filterlösung die Pyrazolinzersetzung eigentlich verhindern sollte ($\lambda_{\text{max}} = 320\text{nm}$).

In Methanollösung ist der Anteil von 173 bereits nach 5 Minuten sehr hoch und bleibt, wie auch die Ausbeuten der Diene 170 und 171 und des Methylethers 169, über einen Zeitraum von 30 Minuten annähernd konstant.

Der Einfluß einer intramolekularen Pyrazolinbildung auf die Produktausbeuten ist dagegen beim 5-Hexenyliden sehr gering. Im Schema 46 sind die Ergebnisse der Zersetzung von 1-Diazo-5-hexen 179 zusammengefaßt.⁴⁴⁾

Schema 46:



Bei der Photolyse von 179 entsteht als Hauptprodukt 183, während 182, das zudem aus 181 gebildet werden kann, kaum gefunden wird. Offenbar wird die intramolekulare Cycloaddition von 167 durch die Phenylgruppe stark beschleunigt.

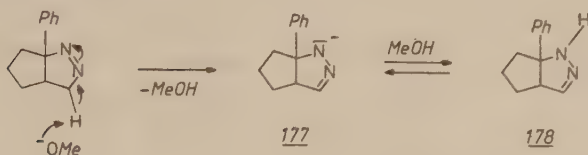
Um den störenden Einfluß des Pyrazolins 175 auszuschalten, sind prinzipiell zwei Wege möglich.

Weg a) schnelle Überführung von 175 in das photochemisch und thermisch stabile Δ^2 -Pyrazolin 178

Weg b) Photolysen unter Bedingungen, bei denen die $[2+3]$ -Cycloaddition zu 175 nicht mehr mit der Zersetzung der Diazoverbindung 167 konkurriert

zu a) Durch basenkatalysierte Umwandlung von 175 nach 178 sollte die Bildung des Bicyclus unterdrückt werden.

Schema 47:



Die katalytische Wirkung von Basen auf die Pyrazolin-Isomerisierung ist bekannt.⁹⁸⁾

Eine Erhöhung der Basenkonzentration bei der Photolyse von 165 auf 1,0 mol/l führt aber zu kaum einer Änderung der Produktausbeuten. Der Anteil an 173 nimmt nur geringfügig ab. Die Bildung von 178 kann im AGC nicht nachgewiesen werden.

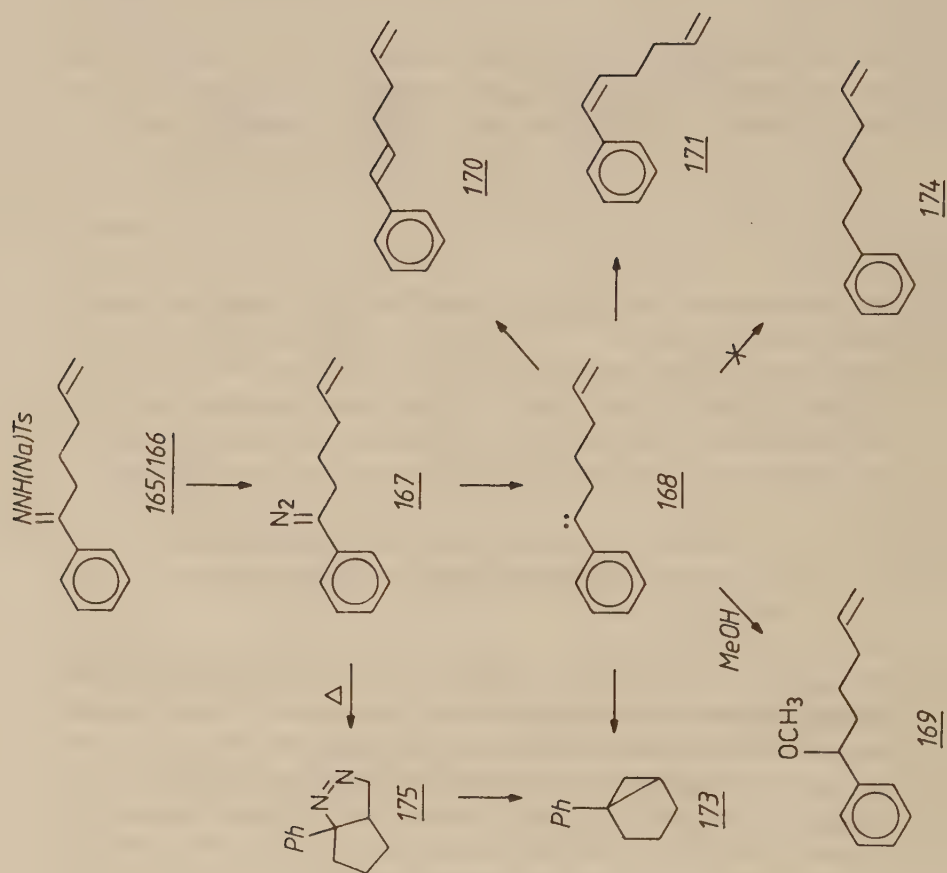
zu b) Eine direkte Belichtung wird bei 300nm mit hoher Intensität (Rayonet-Reaktor) bei -10°C durchgeführt.
(Tabelle S. 232)

Der Anteil an Bicyclus ist hierbei sehr viel kleiner (24,8%), aber es können noch geringe Mengen an Pyrazolin durch analytische HPLC nachgewiesen werden.

Bei den 1,2-Wasserstoffverschiebungsprodukten überwiegt wiederum der Anteil des trans-Alkens. Dies wurde bereits im Kapitel 3.8 ausführlich diskutiert.

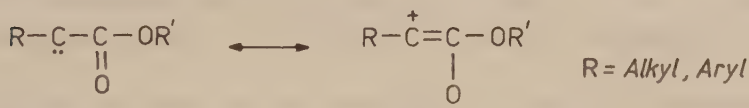
Es sind somit keine genauen Aussagen über die reine Carbenreaktion zu machen. Wieviel Bicyclus durch eine intramolekulare Addition aus dem Carben 168 gebildet wird, kann nicht exakt bestimmt werden. Die Ergebnisse sind noch einmal im Schema 48 zusammengefaßt.

Schema 48:



3.10 Carbomethoxy-1-oxo-4-pentenyl-carben

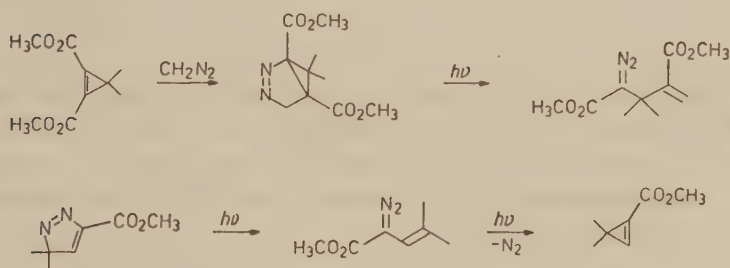
Im Vergleich zu den bisher untersuchten Arylcarbenen findet man bei Alkoxy-carbonylcarbenen eine Stabilisierung durch Resonanz.¹⁰⁴⁾



Alkoxy-carbonylcarbene besitzen ebenfalls einen Triplettgrundzustand, wie zum Beispiel ESR-Messungen am Carbomethoxy- und Carboethoxycarben zeigen.¹¹⁰⁾ Auch ist die Singulett-Triplett-Aufspaltung gering.¹¹¹⁾

Bei ungesättigten Diazoestern ist die intramolekulare Pyrazolinbildung stark verlangsamt. Dagegen werden viele Alkoxy-carbonyldiazoverbindungen photochemisch aus Pyrazolinen hergestellt.⁹⁹⁾

Schema 49:

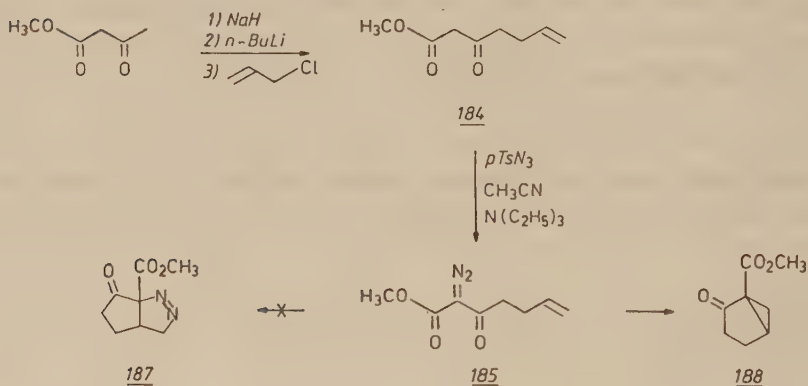


Aus diesem Grund wird die Phenylgruppe des 1-Phenyl-5-hexenylidens durch eine Carbomethoxygruppe ersetzt. Hier sollte keine Verfälschung der Produktverhältnisse durch eine Pyrazolinbildung stattfinden.

In Nachbarposition zum Carbenkohlenstoff befindet sich eine weitere Carbonylgruppe, weil die Ausgangsverbindung präparativ leichter zugänglich ist.

3.10.1 Synthesen

Schema 50:



Durch Umsetzung von Acetessigsäuremethylester mit Natriumhydrid, n-Butyllithium und Allylchlorid entsteht 3-Oxo-6-heptensäuremethylester 184,¹⁰⁰⁾ der mit p-Tosylazid in Acetonitril und Triethylamin zu 2-Diazo-3-oxo-6-heptensäuremethylester 185 reagiert.¹⁰¹⁾

Das Pyrazolin 187 wird aus der Diazoverbindung 185 nicht gebildet.

Durch Erhitzen von 185 mit wasserfreiem CuSO₄ in Benzol entsteht 1-Carbomethoxy-2-oxo-bicyclo[3.1.0]hexan 188.¹⁰²⁾

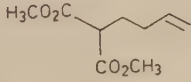
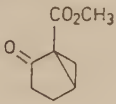
3.10.2 Photolysen

Es werden direkte und sensibilisierte Photolysen von 185 in Methanol durchgeführt.

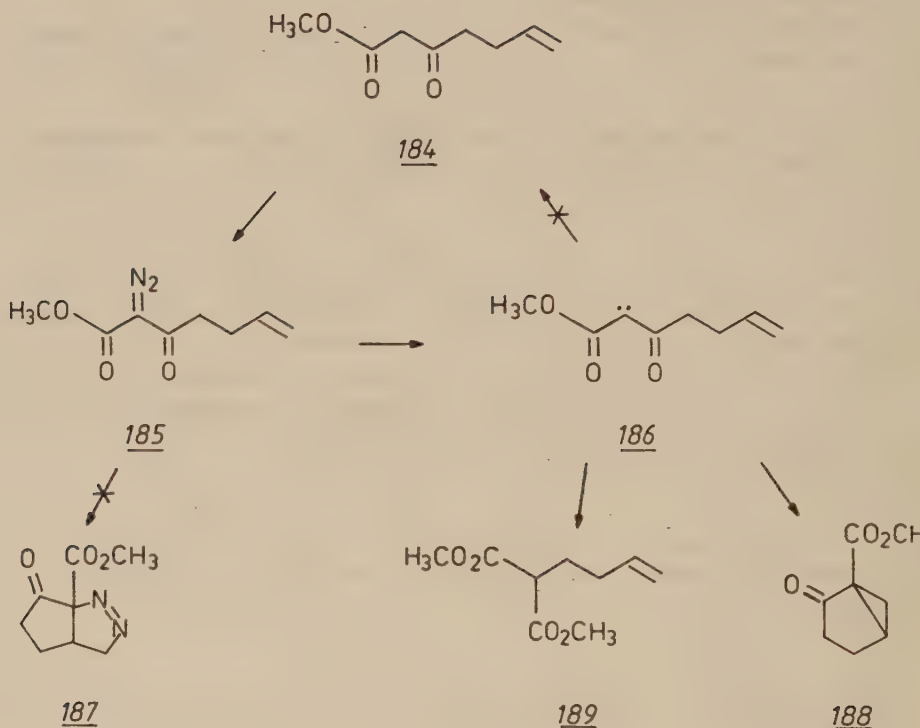
Die Ergebnisse sind in der Tabelle 17 und im Schema 51 zusammengefaßt.

3-Butenylmalonsäuremethylester 189 wird aus einer präparativen Belichtung abgetrennt und charakterisiert.

Tab.17:

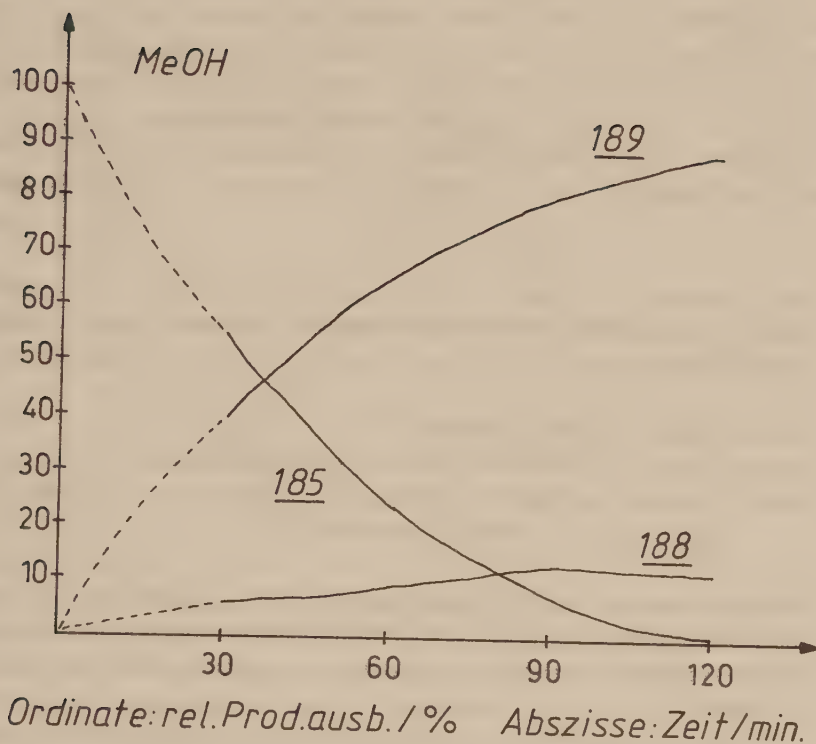
Produkt	rel.Ausbeute/%	
	in MeOH (t=120min)	in MeOH +0,2M Ph ₂ CO (t=60min)
 <u>189</u>	88,3	6,0
 <u>188</u>	11,7	94,0

Schema 51:



Weil die Diazoverbindung **185** thermisch stabil ist und im AGC nachgewiesen werden kann, ist es möglich, zeitabhängig auch die Abnahme des Edukts zu verfolgen (Tabelle S.243; Diagramm 9).

Diagramm 9:



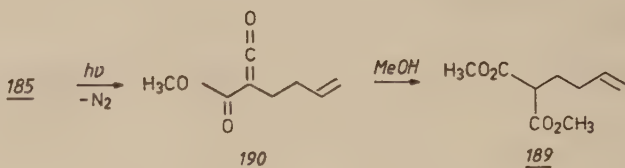
3.10.3 Diskussion

Bei den Photolysen treten nur zwei Produkte in unterschiedlichen Verhältnissen auf, je nachdem ob eine direkte oder sensibilisierte Belichtung durchgeführt wird.

Hauptprodukt bei der direkten Photolyse in Methanol ist 3-Butenylmalonsäuremethylester 189, der durch Wolff-Umlagerung,¹⁰³⁾ eine für Carbonylcarbene und Carbalkoxycarbene¹⁰⁴⁾ typische Reaktion, gebildet wird.

Nach photochemischer Anregung der Diazoverbindung und Stickstoffabspaltung wird ein Keten als Zwischenstufe durchlaufen, das mit dem Lösungsmittel Methanol zum Carbonsäureester reagiert.

Schema 52:



Für die Bildung eines Ketens werden mehrere Reaktionswege diskutiert:

Weg a) konzertierter Prozeß¹⁰⁵⁾

Weg b) Reaktion über ein Singulett-Carbonylcarben¹⁰⁶⁾

Weg c) Carben-Carben-Umlagerung des Singulett-Carbonylcarbens über eine Oxirenz Zwischenstufe¹⁰⁷⁾

Einem konzertierten Mechanismus widerspricht das Fehlen eines H-D-Isotopeneffektes¹⁰⁸⁾ und die Verlangsamung der Wolff-Umlagerung durch Donorsubstituenten an einer wandernden Phenylgruppe.¹⁰⁹⁾

Sehr viele experimentelle Befunde stimmen mit den Mechanismen b) oder c) überein.

Das Wolff-Umlagerungsprodukt 189 bildet sich also aus dem Singulettcarben.

Dafür spricht auch die starke Abnahme der relativen Produktausbeute von 189 bei sensibilisierten Photolysen.

Der Anteil des zweiten Reaktionsproduktes, des Bicyclus 188, nimmt unter sensibilisierten Bedingungen sehr stark zu.

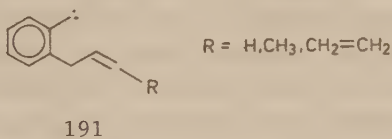
188 wird durch eine intramolekulare Addition an die Doppelbindung in δ/ϵ -Position gebildet. Weil das Pyrazolin 187 weder direkt aus der Diazoverbindung hergestellt werden kann,

noch durch analytische HPLC in den Photolyselösungen nachgewiesen wird, kann die Bildung des Bicyclus 188 über 187 ausgeschlossen werden.

Die starke Zunahme der relativen Produktausbeute von 188 bei der sensibilisierten Belichtung deutet auf eine Bildung aus dem Triplettcarben, wogegen die intramolekulare Addition an eine Doppelbindung in β/γ -Position zum Carbenkohlenstoff aus dem Singulettzustand ablaufen dürfte.

Für eine Bildung aus dem Triplettniveau spricht auch das Fehlen eines H-Abstraktionsproduktes bei sensibilisierten Belichtungen.

Daß sich die Doppelbindung in δ/ϵ -Position zum Carbenkohlenstoff für ein effektives Abfangen von Triplettcarbenen eignet, wurde bereits an Carbenen des Typs 191 gezeigt.²⁴⁾

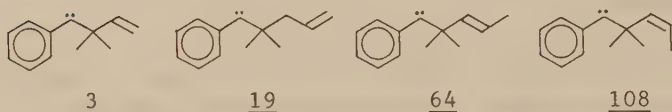


Um allerdings genauere Aussagen über die Art der Addition und über das Singulett-Triplett-Gleichgewicht zu machen, müßten noch die Stereochemie der Addition und die Konkurrenz der Addition beispielsweise zur C-H-Insertion oder 1,2-Wasserstoffverschiebung untersucht werden.

4. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war es, aus intramolekularem Reaktionsverhalten Aufschlüsse über die Singulett-Triplett-Reaktivität einiger Aryl-Alkyl-Carbene zu erhalten.

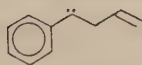
Im ersten Teil wurde das Verhalten der Carbene 19, 64 und 108 im Vergleich zu 3 untersucht.



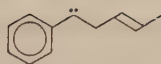
Bei direkten Photolysen werden hauptsächlich Produkte gebildet, die aus dem Singulettcarben entstehen. Neben der C-H-Insertion wird eine Addition an eine Doppelbindung nur bei den Carbenen 64 und wahrscheinlich 108 gefunden. Weil diese Addition stereospezifisch verläuft, sollte sie aus dem Singulettzustand ablaufen. Ebenfalls aus dem Singulettcarben läßt sich die Bildung von Umlagerungsprodukten erklären, die durch eine Allyl-bzw. Ethenylwanderung entstehen. Dabei ist die Wanderungstendenz der Ethenylgruppen größer als die der Allylgruppe.

Bei sensibilisierten Photolysen entstehen zusätzlich Produkte aus dem Triplettcarben durch Wasserstoffabstraktion, bzw. Fragmentierung beim Carben 19, deren Anteil aber sehr gering ist.

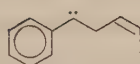
Ein ähnliches Reaktionsverhalten zeigen die Carbene 118, 139 und 159.



118



139



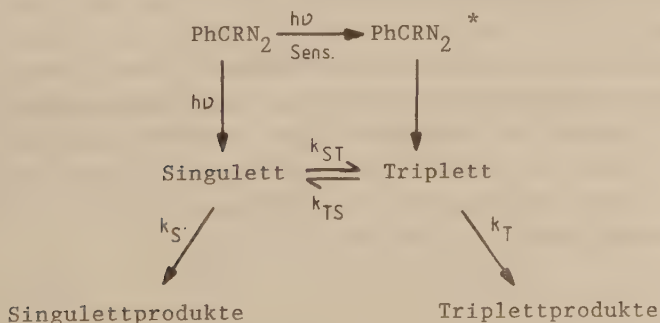
159

Als Konkurrenzreaktion zur Ethenylwanderung tritt hier die 1,2-Wasserstoffverschiebung an die Stelle der C-H-Insertion bzw. Addition. Sie ist sehr viel effektiver, so daß der relative Produktanteil an Umlagerungsprodukten gegenüber den 1,2-Wasserstoffverschiebungsprodukten kleiner ist als gegenüber den Insertionsprodukten bzw. Additionsprodukten. Eine intramolekulare Addition findet nicht statt.

Der Anteil der Produkte aus dem Triplettcarben, die durch Wasserstoffabstraktion gebildet werden, ist bei sensibilisierten Photolysen etwa so gering wie bei den Carbenen mit zwei Methylgruppen in Nachbarposition zum Carbenkohlenstoff.

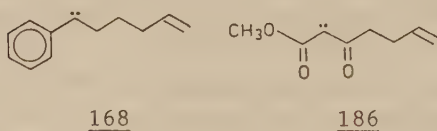
Das Reaktionsverhalten dieser Systeme läßt sich durch die Annahme eines Singulett-Triplett-Gleichgewichts interpretieren. Die Geschwindigkeit der Triplett-Reaktion k_T im Vergleich zur Triplett-Singulett-Umwandlung k_{TS} ist entscheidend für das Schicksal des Triplettcarbens.

Schema 53:



Die Ergebnisse der Untersuchungen an den Aryl-Alkyl-Carbenen 3 bis 159 zeigen, daß bei direkten Belichtungen die Produktbildung aus dem Singulettzustand sehr viel schneller abläuft als das Intersystem Crossing zum Triplettniveau ($k_S > k_{ST}$). Bei sensibilisierten Photolysen ist die Triplett-Singulett-Umwandlung schneller als die Triplett-Reaktion ($k_{TS} > k_T$). Die ähnlichen Ergebnisse der direkten und sensibilisierten Photolysen sprechen für eine schnelle Einstellung des Triplett-Singulett-Gleichgewichts. Der Energieunterschied zwischen Triplett- und Singulettniveau sollte gering sein.

Die Auswirkung einer Doppelbindung in δ/ϵ -Position zum Carbenkohlenstoff kann beim Carben 168 nicht genau untersucht werden, da eine intramolekulare Pyrazolinbildung die Produktausbeuten verfälscht.



Ersetzt man die Phenylgruppe durch eine Carbomethoxygruppe, wird die Pyrazolinbildung verhindert. Die Ergebnisse der Untersuchungen am Carben 186 zeigen, daß intramolekulare Addition an eine Doppelbindung in δ/ϵ -Position zum Carbenkohlenstoff möglich ist. Damit kann diese Addition auch beim Carben 168 nicht ausgeschlossen werden.

Bei sensibilisierter Belichtung beobachtet man eine starke Zunahme des Additionsproduktes gegenüber dem Wolff-Umlagerungsprodukt, das aus dem Singulettcarben entsteht. Addition des Triplettcarbena ist deshalb wahrscheinlich, doch muß die Stereochemie und die Konkurrenz zur C-H-Insertion oder 1,2-Wasserstoffverschiebung noch untersucht werden.

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1 Geräte und Betriebsbedingungen

5.1.1 Analytische Gaschromatographie (AGC)

Geräte: Perkin-Elmer F-20 und F-22
Siemens Sichromat 1 und 3

Trärgas: Stickstoff (F-20, F-22) und Wasserstoff
(Sichromat)
Durchfluß: ca.1ml/min
Splitverhältnis: ca.1/100

Detektor: Flammenionisationsdetektor (FID)

Säulen: Glaskapillarsäulen, Durchmesser 0,25-0,38mm
Länge, Belegungsmaterial und Temperatur sind
jeweils angegeben.

Integratoren: Dialog Computing Integrator Modell 308
Perkin-Elmer Minigrator M2
Hitachi-Merck D 2000

Injektor- und Detektortemperatur lagen in der Regel um 20 -
30°C über der Säulentemperatur.

Die Identifizierung der auftretenden Produkte erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten mit denen authentischer und/oder präparativ abgetrennter Substanzen. Die Retentionszeit wurde vom Zeitpunkt der Injektion bis zum Peakmaximum gemessen. Die angegebenen Produktverhältnisse bestimmte man anhand der Peakflächen, die durch elektronische Integration ermittelt wurden. Absolutausbeuten wurden durch Vergleich der Produktpeakfläche mit der Peakfläche eines inneren Standards bestimmt.

5.1.2 Präparative Gaschromatographie (PGC)

Gerät: Varian Aerograph 920
Trärgas: Stickstoff
Durchfluß: 120 - 150 ml/min
Detektor: Wärmeleitfähigkeitsdetektor
Säulen: gepackte Glassäulen, Durchmesser 6-9mm,
Trägermaterial Chromosorb P,
Länge, Belegungsmaterial und Temperatur sind
bei der jeweiligen Trennung angegeben.
Injektor- und Detektortemperatur lagen um 30-50°C über der
Säulentemperatur.
Die angegebenen Retentionszeiten beziehen sich auf die Zeit-
spanne zwischen Einspritzung und Peakmaximum.

5.1.3 Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)

Pumpen: Milton Roy Laboratory Data Control Consta-
metric I und II
Knaur HPLC Pump 64, Latek P400
Detektoren: Differentialrefraktometer der Firmen Waters
(R401), Knaur und Latek
Injektor: Rheodyne
Säulen: Kieselgel 60, Korngröße 5µm und 10µm
Länge: 30cm, Durchmesser: 0,5-2,5cm
normal phase (Polygosil), normal phase (Poly-
gosil Nitro), reversed phase (RP18)

Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch getrocknet,
destilliert und im Ultraschallbad entgast.

Die Zusammensetzung der Lösungsmittelgemische und der Durch-
fluß sind bei der jeweiligen Trennung angegeben. Die Reten-
tionszeiten beziehen sich auf die Zeit zwischen Einspritzung
und Peakmaximum.

5.1.4 Niederdruckflüssigkeitschromatographie (LPLC)

Drucksystem: PreBluft, max.5bar
Detektor: Melz Differentialrefraktometer LCD 201
Säulen: Kieselgel 60 (Grace), Korngröße 40-45 μ m,
Länge: 30cm, Durchmesser: 3cm
Lös.mittel: siehe 5.1.3

5.1.5 Kernresonanzspektroskopie (^1H -NMR)

Geräte: Varian T60 (60MHz)
Bruker WP80 (80MHz)
Bruker AM400 (400MHz)
Lös.mittel: CDCl_3 , C_6D_6
Standard: intern, CHCl_3 außer T60 (TMS)
Die angegebenen δ -Werte beziehen sich auf den
TMS-Nullpunkt.

Für die Signalbeschreibung wurden folgende Abkürzungen

verwendet:	s	Singulett
	d	Dublett
	t	Triplett
	quart	Quartett
	quin	Quintett
	sept	Septett
	m	Multiplett
	k	komplexes Signal
	br	breites Signal
	dd	in Dubletts aufgespaltenes Dublett (analog dt, ddd,...)
	brs	breites Singulett (analog brd,...)

5.1.6 Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät: Perkin-Elmer Gitterspektrometer 257

Meßbereich: $4000-2000\text{cm}^{-1}$ und $2000-625\text{cm}^{-1}$

Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge, flüssige Substanzen als Film zwischen zwei NaCl-Platten oder als Lösung in CDCl_3 vermessen. Die Lage der Banden ist in cm^{-1} angegeben.

5.1.7 Ultraviolettspektroskopie (UV)

Gerät: Varian Cary 17

Schichtdicke: 1,0cm

5.1.8 Schmelzpunktbestimmung (Smp.)

Geräte: Apparatur nach Dr. Tottoli (Fa. Büchi)

Kofler'sche Heizbank (Fa. Reichert)

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

5.1.9 Elementaranalysen (EA)

Die Elementaranalysen wurden vom Mikroanalytischen Laboratorium I. Beetz in Kronach durchgeführt.

5.2 Allgemeine Versuchsvorschriften

5.2.1 Photolysen

Die Belichtungen wurden, wenn nicht anders angegeben, mit einem Quecksilberhochdruckbrenner TQ 150 (Quarzlampengesellschaft Hanau) durchgeführt. Dieser steckte in einem mit Wasser gekühlten Lampenschacht aus Duran-Glas (vernachlässigbare Eigenabsorption im Bereich 310-2200nm)¹¹⁴⁾. Die zu bestrahlenden Lösungen befanden sich in einem Duran-Ringgefäß, das außen über den Kühlmantel geschoben wurde. Für die Dauer der Photolyse wurde die ganze Apparatur in einen Thermostaten abgesenkt und auf 17 bis 20°C gehalten. Vor jeder Bestrahlung wurde die Lösung 10 bis 15 Minuten mit Stickstoff gespült.

Bei Belichtungen mit Filterlösung wurde der Lampenschacht permanent mit einer gekühlten 0,1M NaNO₂-Lösung⁷⁶⁾, die nur für Licht mit einer Wellenlänge von über 400nm in größerem Umfang durchlässig ist, durchspült (Schichtdicke: 1cm).

Desweiteren wurde ein modifizierter Rayonet-Reaktor RPR 100 (Southern Ultraviolet Company) mit dem zugehörigen Lampensatz (Sunlight-Phosphor (300nm)) verwendet. Die Reaktionslösung befand sich hier in einem Quarz- bzw. Duranglasröhrchen im Zentrum der kreisförmig angeordneten Strahler und wurde vor und während der Photolyse mit Stickstoff gespült.

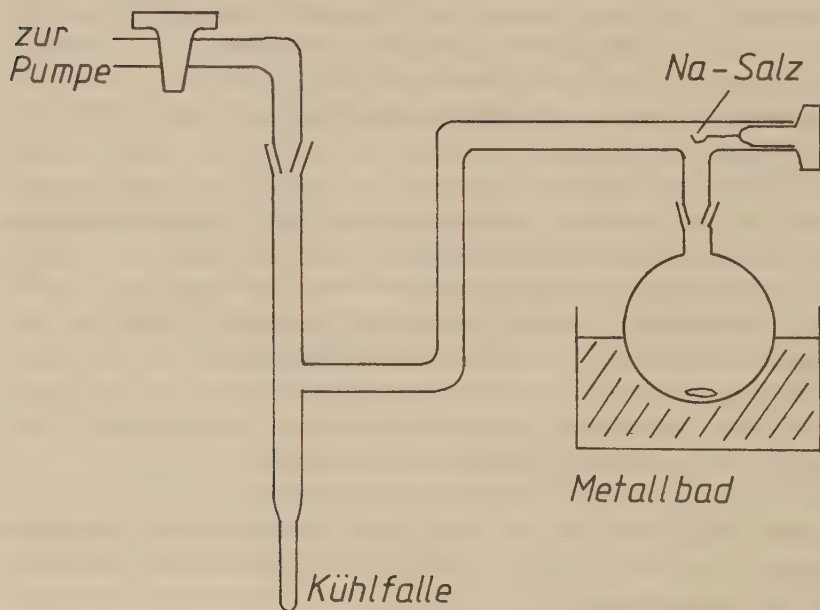
Zur Ausbeutenbestimmung wurde nach beendeter Reaktion ein Standard zugesetzt. Die Reaktionslösung wurde mit Diethylether oder n-Pentan verdünnt, mehrmals mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat gestrocknet, eingengt und gaschromatographisch untersucht.

Für Photolyseerien dienten Probengläschen als Reaktionsgefäße, von denen bis zu 10 um einen Lampenschacht angebracht wurden. Ein Vergleich der Produktverhältnisse und Ausbeuten mit den Ergebnissen, die im Ringgefäß erhalten wurden, brachte eine gute Übereinstimmung.

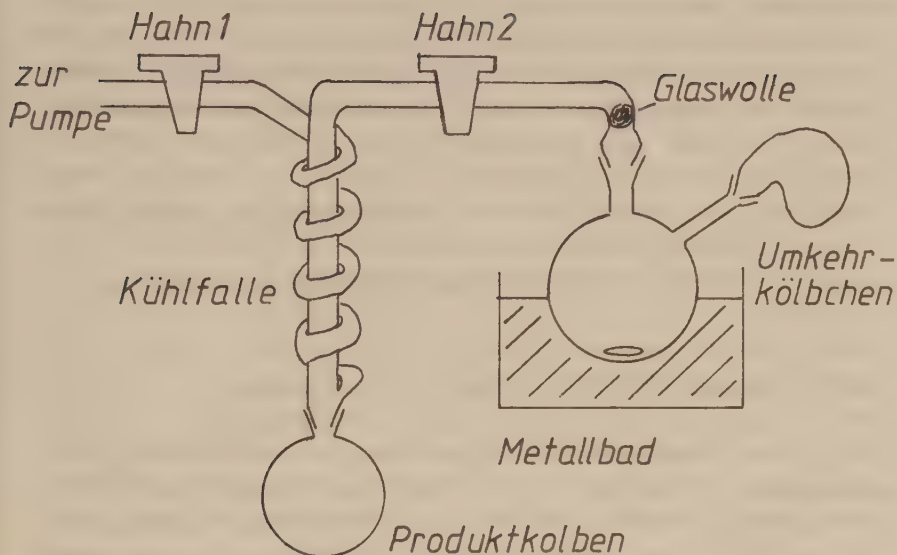
5.2.2 Pyrolysen

Das Natriumsalz des p-Toluolsulfonylhydrazons befand sich in einer kalten Zone der evakuierten Apparatur, von wo aus es portionsweise auf die heiße Glasoberfläche gerieselte wurde. Die dabei entstehenden flüchtigen Produkte wurden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle ausgefroren. Analytische Ansätze (20-50mg) wurden mit einem Standard versetzt, in Diethylether aufgenommen und gaschromatographisch untersucht. Bei präparativen Ansätzen wurde das Produktgemisch ausgewogen und dann weiterverarbeitet.

App.1:



App.2:



5.2.3 Darstellung von p-Toluolsulfonylhydrazonen

Man löste 1,05mmol Tosylhydrazid in möglichst wenig absolutem Methanol, tropfte 1mmol Keton dazu und erhitze diese klare Lösung 30 Minuten unter Rückfluß (10-20ml Methanol).

Fiel das Tosylhydrazon auch beim Abkühlen im Tieftemperaturschrank (-30°C) nicht aus, so wurde das Lösungsmittel im Vakuum vollständig abgezogen, das zurückbleibende Öl in möglichst wenig Methanol aufgenommen, diese Lösung 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt und gegebenenfalls mit Tosylhydrazid angeimpft.

Eine weitere Möglichkeit bestand darin, den öligen Rückstand in wenig Ether aufzunehmen, um durch Zugabe von n-Pentan oder n-Hexan eine Ausfällung zu erreichen.

Das so erhaltene Produkt wurde bis zur Schmelzpunktskonstanz aus Ethanol oder Methanol umkristallisiert.

5.2.4 Darstellung von p-Toluolsulfonylhydrazonnatriumsalzen

Zu einer Lösung von 1mmol Tosylhydrazon in 2 bis 5ml absolutem THF gab man 1mmol Natriumhydrid, welches unter Berücksichtigung des Paraffinölteils auch als Suspension zugegeben werden kann. Man rührte 30 Minuten bei Raumtemperatur, fügte das vier- bis achtfache Volumen (bezogen auf THF) an absolutem Pentan zu und rührte wiederum 30 Minuten unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Licht. Das ausgefallene weiße Salz wurde über eine Glassinterfritte abgenutscht und nach dem Waschen mit n-Pentan im Hochvakuum getrocknet.

5.2.5 Veretherung von Alkoholen¹¹⁵⁾

Auf einer Glassinternutsche wusch man eine NaH-Paraffinöl-Suspension mit n-Pentan. Von diesem ölfreien NaH schlämmte man 1,5mmol in absolutem THF auf. Nach Zugabe von 1mmol Alkohol erhitzte man 30 Minuten unter Rückfluß. Nun wurde 2mmol Methyljodid zugetropft und weitere 30 Minuten unter Rückfluß erwärmt. Nach dem Abkühlen setzte man Ether zu und extrahierte mit viel Wasser. Die etherische Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man den Methylether.

5.2.6 Grignard-Reaktion¹¹⁶⁾

50mmol Magnesium-Späne in absolutem Ether wurden mit einigen Körnchen Iod aktiviert und 50mmol Alkyl- bzw. Arylhalogenid in absolutem Ether unter Rühren zugetropft, so daß der Ether leicht siedete. Nach dem vollständigen Zutropfen erhitzte man eine Stunde unter Rückfluß, bis alles Magnesium gelöst war. Nach Abkühlen tropfte man 40mmol Aldehyd oder Keton in absolutem Ether in die Grignard-Reagenz-Lösung und erhitzte noch 2 Stunden.

Man goß die Reaktionsmischung nach Abkühlen auf eine Lösung von verdünnter Essigsäure oder Ammoniumchloridlösung in Eiswasser und dekantierte die organische Phase ab. Die wässrige Phase wurde zweimal mit Ether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit Hydrogensulfit-, Hydrogencarbonatlösung und wenig Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat und Abziehen des Ethers erhielt man den Alkohol.

5.2.7 Wittig-Olefinierung

5.2.7.1 Triphenylmethylphosphoniumbromid¹¹⁷⁾

Man löste 39,0g (0,15mol) Triphenylphosphin in 50ml Benzol, füllte die Lösung in eine Druckflasche und kühlte mit einem Eisbad. Man gab hierzu 19,0g (0,2mol) Methylbromid, das vorher in ein anderes Gefäß kondensiert worden war, und ließ die Druckflasche nach dem Verschließen 2 Tage bei Raumtemperatur stehen. Das ausgefallene Salz wurde abgenutscht und nach dem Waschen mit wenig Benzol im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 49,5g (94,2% d.Th.)

Smp.: 229°C (Lit.: 229°C)¹¹⁷⁾

5.2.7.2 Triphenylethylphosphoniumiodid¹¹⁸⁾

Die Lösung von 75,0g (0,28mol) Triphenylphosphin und 44,5g (0,28mol) Ethyliodid in 100ml Toluol wurde 30 Minuten bei 80°C erhitzt. Die anfangs klare Lösung wurde rasch milchig-trübe und schied einen weißen Niederschlag des Phosphoniumsalzes ab, der nach Abkühlen abgenutscht und nach dem Waschen mit wenig Toluol im Vakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 94,2g (79,1% d.Th.)

Smp.: 158°C

5.2.7.3 Variante A¹¹⁹⁾

10mmol einer 60%igen Natriumhydrid-Dispersion wurden in Pentan aufgenommen und unter Stickstoff 10ml gut getrocknetes Dimethylsulfoxid zugegeben. Man erwärmte 45 Minuten auf 80°C, bis die Wasserstoffentwicklung beendet war. Man kühlte im Eisbad und tropfte 10mmol Triphenylmethylphosphoniumbromid zu. Intensive Gelbfärbung (Rotfärbung bei Triphenylethylphosphoniumiodid) zeigte die Bildung des entstandenen Ylides an. Nach 10 Minuten wurde eine äquimolare Menge an Carbonylverbindung, in 10ml DMSO gelöst, zugegeben und 2 Stunden auf 80°C erhitzt. Nach dem Abkühlen nutschte man die ausgefallenen Salze ab. Die Reaktionslösung wurde in n-Pentan aufgenommen, 5 mal mit je 20ml Wasser gewaschen und nach dem Trocknen über MgSO_4 am Rotationsverdampfer eingeengt.

5.2.7.4 Variante B¹²⁰⁾

Auf einer Glassinternutsche wurde eine Natriumamid-Toluol-Suspension mit n-Pentan unter Stickstoffatmosphäre vom Toluol befreit. 2mmol reines NaNH_2 wurden in absolutem Ether aufgeschlämmt; hierzu gab man 2mmol Triphenylmethylphosphoniumbromid und erhitze 24 Stunden unter Rückfluß. Hierzu tropfte man eine Lösung von 1mmol Carbonylverbindung in absolutem Ether und kochte die Reaktionsmischung weitere 2 Stunden. Man ließ abkühlen, zog den Ether ab und erhielt so das entsprechende Olefin.

5.3 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-pentenyliden

5.3.1 Synthese

5.3.1.1 2,2-Dimethyl-4-pentenal (13)²⁸⁾

In einem 1l Zweihalskolben, der mit einem Wasserabscheider und einem Rückflußkühler versehen war, wurden 43,5g (0,75mol) Allylalkohol, 81,0g (1,12mol) Isobutyraldehyd und 0,5g p-Toluolsulfonsäure in 200ml Cumol 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es wurden 12,0ml Wasser abgeschieden.

Anschließend destillierte man über eine 30cm-Füllkörperkolonne, die mit einem Destillationskopf versehen war.

Ausbeute: 72,5g (86,4% d.Th.)

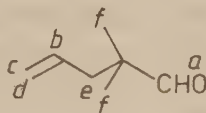
Sdp.: 128°C (Lit: 124-126°C)²⁸⁾

AGC: 45m Marlophen + KOH 100°C 6,1min

IR (Film):

3475, 3100, 3080, 3040, 2980, 2960, 2895, 2710, 1730, 1650, 1610, 1500, 1470, 1460, 1390, 1370, 1290, 1170, 1090, 1055, 1035, 1000, 920, 880, 770, 710

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
9,45	1	s		a
5,7	1	ddt	bd;bc;be 17/11/7	b
5,15	1	dd	bc;cd 11/1	c
4,95	1	dd	bd;cd 17/1	d
2,2	2	dt	be;ce;de 7/1/1	e
1,05	6	s		f

5.3.1.2 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-ol (14)²⁹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.6.

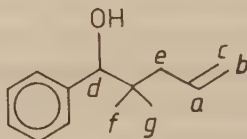
Ansatz: 13,4g (0,5mol) Magnesium
 86,3g (0,5mol) Brombenzol
 49,3g (0,44mol) 2,2-Dimethyl-4-pentenal
 Ausbeute: 37,2g (44,5% d.Th.)
 Sdp.: 131°C/13Torr (Lit.: 116-133°C/1mm)²⁹⁾

AGC: 30m Marlophen 150°C 24,2min

IR (Film):

3450, 3080, 3040, 3020, 2980, 2940, 2890, 1645, 1610, 1500,
 1470, 1460, 1390, 1375, 1300, 1200, 1090, 1040, 1030, 1010,
 920, 900, 790, 750, 710

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,3	5	s		aromat.
5,95	1	ddt	ac;ab;ae 17/11/7	a
5,15	1	dd	ab;bc 11/1	b
5,05	1	dd	ac;bc 17/1	c
4,45	1	d	3 (diaster. Proton)	d
2,1	2	brt	ae 7	e
0,95	3	s		f
0,85	3	s		g

5.3.1.3 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-on (15)²⁹⁾³⁰⁾

a) Braunstein:¹²¹⁾

48,0g KMnO_4 wurden in 300ml Wasser gelöst und auf 80°C erwärmt. Hierzu tropfte man gleichzeitig eine Lösung von 42,5g Mangan(II)-sulfat-hydrat in 90ml Wasser und eine Lösung von 23g NaOH in 60ml Wasser, wobei die Temperatur zwischen 80 und 90°C lag. Man rührte eine Stunde bei 90°C nach, saugte das Mangan(IV)oxid-hydrat ab, wusch mit viel heißem Wasser und ließ das Produkt 24 Stunden unter Absaugen auf der Nutsche. Der zerkleinerte Filterkuchen enthielt ca.40-60% Wasser. Der Braunstein wurde jeweils durch azeotrope Destillation aktiviert.

b) Oxidation:

26,0g (0,3mol) feuchtes Mangan(IV)oxid wurden mit Benzol azeotrop entwässert. Als keine weitere Wasserabscheidung zu beobachten war, gab man 16,3g (85,8mmol) 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-ol zu der Suspension und ließ die azeotrope Destillation 45 Stunden weiterlaufen. Zwischendurch wurde der Umsatz gaschromatographisch verfolgt.

Man kühlte auf Raumtemperatur ab, saugte die Manganoxide ab und trocknete die Benzolphase mit MgSO_4 . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Keton im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 7,3g (45,0% d.Th.)

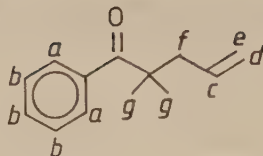
Sdp.: $55^\circ\text{C}/0,001\text{Torr}$ (Lit.: $68-72^\circ\text{C}/0,1\text{Torr}$)³⁰⁾

AGC: 30m Marlophen 150°C 11,9min

IR (Film):

3090, 3040, 2980, 2940, 2890, 1670, 1655, 1610, 1585, 1450, 1420, 1395, 1375, 1300, 1250, 1225, 1180, 1080, 1000, 970, 920, 850, 800, 700

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,45-7,65	2	k		a
7,1 -7,4	3	k		b
5,65	1	ddt	ce;cd;cf 17/11/7	c
5,0	1	dd	cd;de 11/1	d
4,85	1	dd	ce;de 17/1	e
2,4	2	brd	cf 7	f
1,25	6	s		g

5.3.1.4 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-on-tosyl-
hydrazon (16)

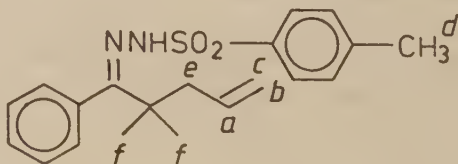
Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.3.

Ansatz: 2,0g (10,6mmol) Keton
2,0g (10,9mmol) Tosylhydrazid
Ausbeute: 2,4g (64,9% d.Th.)
Smp.: 89°C

IR (CDCl_3):

3290, 3080, 3040, 2980, 2940, 2890, 1650, 1600, 1450, 1390, 1350, 1330, 1240, 1200, 1180, 1100, 1030, 1010, 820, 780

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
6,7-7,85	9	k		aromat.
5,2-5,7	1	m		a
4,9-5,05	1	m		b
4,7-4,85	1	m		c
2,4	3	s		d
2,1	2	brd	ae 7	e
1,0	6	s		f

Elementaranalyse: $C_{20}H_{24}N_2O_2S$ (M=356,22g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	67,42	67,48
%H:	6,74	6,64
%N:	7,87	7,96

5.3.1.5 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-on-tosylhydrazon-natriumsalz (17)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.4.

Ansatz: 1,0g (2,8mmol) Tosylhydrazon (16)
 0,1g (3,3mmol) NaH
 Ausbeute: 1,0g (94,0% d.Th.)

5.3.2 Photolysen

a) Anhand der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.1 wurde das Natriumsalz (17) in Diglyme und das Tosylhydrazon (16) in 0,2M Natriummethanolatlösung unsensibilisiert und sensibilisiert belichtet.

Als Sensibilisator diente, wie auch bei allen weiteren Untersuchungen, Benzophenon.

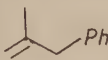
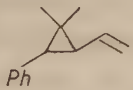
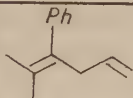
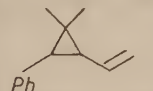
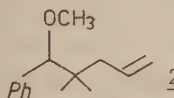
Die Konzentration an (16) und (17) betrug jeweils 0,1mol/l, während die Sensibilisatorkonzentration in Diglyme 0,2M war. Die sensibilisierten Belichtungen in Natriummethanolat wurden bei unterschiedlichen Sensibilisatorkonzentrationen durchgeführt (0,1M; 0,2M; 0,4M; 0,5M).

Die Belichtungsdauer betrug jeweils 60 Minuten bei direkten und jeweils 30 Minuten bei sensibilisierten Photolysen.

Als Standard zur Ausbeutenbestimmung diente n-Dodekan.

Die Absolutausbeuten lagen zwischen 50% und 60% bei direkten Belichtungen und zwischen 12% und 23% bei sensibilisierten Photolysen.

Die AGC-Retentionszeiten der entstehenden Produkte sind im folgenden aufgeführt.

Produkt	t_R /min 20m OV17 120°C	30m Marlophen 120°C
 <u>34</u>	5,3	4,2
 <u>33</u>	6,0	5,0
 <u>44</u>	8,5	8,1
 <u>37</u>	8,9	7,9
 <u>31</u>	9,3	8,7
 <u>45</u>	9,5	8,3
 <u>30</u>	10,0	9,6
 <u>20</u>	13,7	11,5

b) Die Produkte (30) und (31) konnten aus einer präparativen Belichtung mittels PGC abgetrennt werden, wurden aber auch, wie alle weiteren Photolyseprodukte, synthetisiert.

Ansatz: 300mg Na-Salz in 10ml Diglyme

Dauer: 3 Stunden

Ausbeute: 74,8mg (55,1% d.Th.)

PGC: 4,5m 20%ige Apiezon 150°C

Retentionszeiten: I 37,5 min (31)

II 42,5 min (30)

c) Zeitabhängigkeit der Photolyseprodukte:

Hierfür wurden bei der sensibilisierten Belichtung von (16) in 0,2M Natriummethanolat-Lösung ($c_{\text{Sens}}=0,5\text{mol/l}$) in bestimmten Zeitabständen Proben genommen und gaschromatographisch analysiert.

	30min	60min	90min
<u>34</u>	1,9	1,9	1,0
<u>33</u>	2,6	3,5	2,9
<u>44</u>	0,7	0,9	0,7
<u>37</u>	5,1	4,7	3,7
<u>31</u>	6,7	7,0	5,6
<u>45</u>	1,0	0,4	0,5
<u>30</u>	8,5	8,4	7,2
<u>20</u>	73,5	73,2	78,4

d) Produktphotolysen:

Der Methylether (20) und das Dien (37) wurden gegen verschiedene Standards (n-Dodekan, n-Undekan, 1-Phenyl-2-methyl-propen) unter direkten und sensibilisierten Bedingungen ($c_{\text{Sens}} = 0,4\text{mol/l}$) photolysiert.

Während die Konzentration an Methylether nahezu konstant blieb, nahm die Konzentration an Dien (37) ab. Die Abnahme war bei der sensibilisierten Belichtung sehr viel größer als bei der direkten Photolyse. In Natriummethanolat-Lösung war der Effekt nicht ganz so stark wie in Diglyme.

Weiterhin kann die Bildung von (33) aus (37) unter photochemischen Bedingungen ausgeschlossen werden.

	abs.Ausbeute/%							
	in Diglyme			in 0,2M NaOMe/MeOH				
	1h	2,5h	1h+Sens	1h	2,5h	1h+Sens	2,5h+Sens	
<u>37</u>	94,7	88,7	52,6	95,0	88,3	72,2	57,1	
<u>33</u>	0,4	0,4	1,4	1,5	3,2	1,1	0,9	

Weitere Blindversuche mit (31) und (30) in Natriummethanolat-Lösung zeigten, daß diese Substanzen unter sensibilisierten Bedingungen instabil sind und schneller verschwinden als der Methylether.

5.3.3 Synthesen der Vergleichssubstanzen

5.3.3.1 (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-(2-propenyl) cyclopropan (30) und (31)

a) 3-Methyl-3-butensäure (22) ³²⁾

Eine Lösung von 26,0g (0,3mol) 3-Methyl-3-buten-1-ol in 11 Aceton wurde auf 0°C gehühlt und 80ml einer 2,7M Jones-Reagenz-Lösung, hergestellt aus 27g Chromtrioxid und 23,5ml Schwefelsäure in 100ml Wasser, zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde bei 0°C 4 Stunden weitergerührt.

Nach Waschen mit 5%iger NaOH wurde die wässrige Phase abgetrennt, mit verdünnter HCl angesäuert und mit viel Ether extrahiert. Man wusch die organische Phase mit Wasser und Kochsalzlösung, trocknete über MgSO_4 und destillierte im Vakuum.

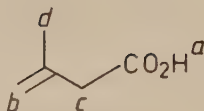
Ausbeute: 21,2g (70,1% d.Th.)

Sdp.: 90-95°C/15Torr (Lit.: 67-70°C/10mm)³²⁾

IR (Film):

3600, 3500, 3100, 2980, 2950, 1710, 1640, 1590, 1450, 1380, 1370, 1270, 1180, 1040, 1000, 970, 900

$^1\text{H-NMR}$ (60MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
11,7	1	s	a
4,95	2	brs	b
3,05	2	brs	c
1,85	3	brs	d

b) Nitrosomethylharnstoff¹²²⁾

50,6g (0,75mol) Methylamin-hydrochlorid und 150,0g (2,5mol) Harnstoff wurden in 200ml Wasser gelöst und unter Rückfluß drei Stunden erhitzt. Nach dem Zulösen von 55,2g (0,8mol) Natriumnitrit ließ man die auf -10°C abgekühlte Lösung in eine mit Eis-Kochsalzmischung abgekühlte Mischung von 300g Eis und 55g konz. Schwefelsäure unter Rühren langsam einfließen. Die sich abscheidende Nitrosoverbindung wurde abgesaugt und mit Eiswasser gewaschen.

Zur Darstellung von Diazomethan wurde das anfallende Rohprodukt eingesetzt.

c) Diazomethan¹²³⁾

In einen Erlenmeyer-Kolben wurden unter dauerndem Schwenken des Gefäßes 10,3g (0,1mol) Nitrosomethylharnstoff in kleinen Portionen in 100ml Ether eingetragen, der mit 35ml gekühlter 40%iger KOH unterschichtet war. Die Temperatur durfte dabei $+5^{\circ}\text{C}$ nicht überschreiten. 10 Minuten nach der letzten Zugabe goß man die etherische Diazomethanlösung ab und trocknete sie 3 Stunden über KOH.

d) 3-Methyl-3-butensäuremethylester³³⁾

10,0g (0,1mol) 3-Methyl-3-butensäure wurde in Methanol/Wasser (10:1) gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit so viel etherischer Diazomethanlösung versetzt, bis eine schwache Gelbfärbung bestehen blieb.

Nach Abziehen des Lösungsmittels nahm man den Rückstand mit Ether auf, wusch mit verdünnter NaOH und Wasser und trocknete über MgSO_4 . Der Ester wurde nach Abrotieren des Ethers destilliert.

Ausbeute: 10,8g (94,8% d.Th.)

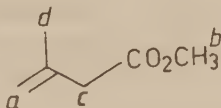
Sdp.: 105°C (Lit.: 105°C)³³⁾

AGC: 96m OV101 150°C 12,5min

IR (CDCl_3):

3100, 2990, 2970, 2930, 2860, 1710, 1650, 1440, 1340, 1160, 1040, 1015

¹H-NMR (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
4,85	2	m	a
3,65	3	s	b
3,0	2	brs	c
1,8	3	brs	d

e) Benzaldehydtosylhydrazon¹²⁴⁾

Nach 5.2.3 wurde aus Benzaldehyd das gewünschte Tosylhydrazon dargestellt.

Ansatz: 25,8g (0,24mol) Benzaldehyd
 45,4g (0,24mol) Tosylhydrazid
 Ausbeute: 55,6g (86,1% d.Th.)
 Smp.: 127-128°C (Lit.: 127-128°C)¹²⁵⁾

IR (KBr-Preßling):

3220, 3080, 3060, 3030, 2980, 2920, 2860, 1620, 1600, 1575,
 1500, 1450, 1370, 1330, 1310, 1230, 1190, 1160, 1100, 1080,
 1020, 960, 840, 750, 700, 650

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
8,3	1	brs	a
7,5-7,95	5	k	aromat.
7,2-7,45	4	k	aromat.v. Tos.rest
2,4	3	s	b

f) Phenylldiazomethan¹²⁶⁾

40,0g (0,15mol) Benzaldehydtosylhydrazon wurden in 300ml Dioxan gelöst, 70ml 50%ige NaOH-Lösung zugegeben und 1 Stunde bei 80-90°C erhitzt. Zunächst entstand ein weißer Niederschlag, der dann in eine rote Lösung übergang.

Nach Abkühlen wurde die organische Phase abgetrennt, die wässrige Phase mit n-Pentan extrahiert, die vereinigten organischen Phasen 6mal mit je 50ml Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Phenylldiazomethan wurde in der Pentanlösung im Dunkeln bei -30°C aufbewahrt und war unter diesen Bedingungen mehrere Wochen haltbar. Erst unmittelbar vor Gebrauch wurde eine entsprechende Menge der Lösung entnommen und im Wasserstrahlvakuum unter Eiskühlung einrotiert.

IR (Pentan):

3080, 3060, 3020, 2055, 1595, 1570, 1500, 1450, 1380, 1330,
1300, 1200, 1180, 800, 750, 690

g) (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-cyclopropanessigsäure-
methylester (24) und (25) ³⁴⁾

6,0g (52,6mmol) 3-Methyl-3-butensäuremethylester und 9,0g
(50,0mmol) Phenyldiazomethan in 100ml n-Pentan wurden 18
Stunden belichtet. Dabei wurden 800ml Stickstoff entwickelt.
Man wusch die Lösung mit Wasser, trocknete über MgSO_4 , engte
am Rotationsverdampfer ein und destillierte.

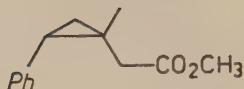
Ausbeute: 1,5g (14,7% d.Th.)

Sdp.: 80-82°C/0,01torr

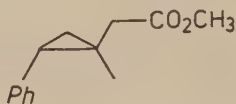
Die sehr kleine Ausbeute ließ sich dadurch erklären, daß
wahrscheinlich ein großer Teil des Esters polymerisiert und
Phenyldiazomethan weitere Nebenreaktionen eingeht. So konnte
gaschromatographisch cis- und trans-Stilben, Benzaldehydazin,
2-Phenylacetophenon und Benzylbenzoat anhand authentischer
Proben¹²⁷⁾ nachgewiesen werden.

AGC: 20m OV17 180°C

Retentionszeiten: 6,7min



6,9min



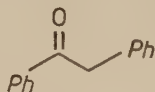
7,1min



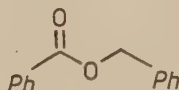
14,0min



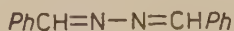
18,9min



19,5min



37,7min



Laut AGC enthielt das Estergemisch 35% Z- und 65% E-Isomeres.
Ein Teil des Estergemisches wurde durch PGC getrennt.

PGC: 2,5m SE30 150°C

Retentionszeiten: I. 65min Z-Ester

II. 75min E-Ester

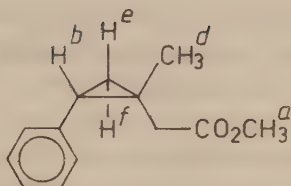
zu I.:

AGC: 20m OV17 150°C 11,5min

IR (CDCl₃):

3020, 2960, 2920, 1720, 1610, 1470, 1370, 1230, 1170, 1100,
910, 750, 650

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,25	5	k		aromat.
3,6	3	s		a
2,2	1	dd	bf;be 9/7	b
1,9	2	s		c
1,3	3	s		d
0,75-1,2	2	m		e,f

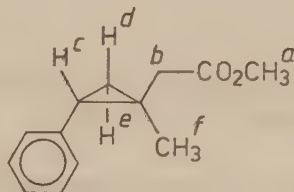
zu II.

AGC: 20m OV17 150°C 13,0min

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 2990, 2960, 2940, 2920, 1720, 1610, 1470, 1380, 1270, 1220, 1170, 1100, 900, 750, 650

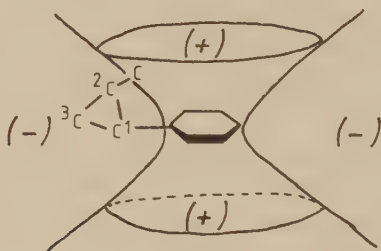
$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,3	5	k		aromat.
3,75	3	s		a
2,3	2	s		b
2,05	1	dd	ce;cd 9/7	c
0,9-1,25	2	m		d,e
0,85	3	s		f

Für die Zuordnung der Signale von Methylgruppen u.ä. am Cyclopropanring wurde folgender Effekt berücksichtigt:¹²⁸⁾

Die Resonanz der Methylprotonen in syn-Stellung zum aromatischen Substituenten am Dreiring tritt bei höherem Feld auf. Ein durch den Ringstrom des Benzolkerns aufgebautes, dem äußeren Feld entgegengesetztes Magnetfeld führt zur Schwächung des äußeren Feldes. Zur Resonanz ist daher eine größere Feldstärke erforderlich (+). Außerhalb des Kegels besitzt das induzierte Feld die gleiche Richtung wie das äußere Magnetfeld; deshalb tritt Resonanz bei geringerer Feldstärke ein (-).



h) (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-(2-hydroxy)ethyl-
cyclopropan (26) und (27)

0,54g (14mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 10ml absolutem Ether vorgelegt. Hierzu tropfte man 1,4g (6,9mmol) des Estergemisches aus (24) und (25) in 10ml absolutem Ether und erhitze dann 3 Stunden unter Rückfluß. Nach Abkühlen hydrolysierte man vorsichtig überschüssiges Lithiumaluminiumhydrid. Die Etherlösung wurde abdekantiert, der Ether abrotiert und die Alkohole kurzwegdestilliert.

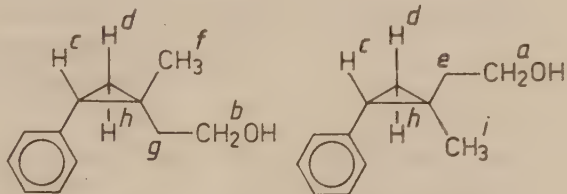
Ausbeute: 0,7g (60,1% d.Th.)

AGC: 20m Marlophen 160°C 19,3min (Z)-Alkohol
 22,7min (E)-Alkohol
 (Verhältnis Z/E = 1:1)

IR (CDCl₃):

3640, 3490, 3080, 3050, 3020, 2980, 2950, 2910, 1610, 1510,
 1460, 1400, 1370, 1270, 1235, 1100, 1060, 1040, 1000, 900,
 790, 700

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,4	10	k		aromat.
3,85	2	t	ae 7	a
3,65	2	t	bg 7	b
1,7-2,1	4	m		c,d
1,3	2	t	ae 7	e
1,25	3	s		f
0,9	2	t	bg 7	g
0,8-1,05	2	m		h
0,75	3	s		i

i) (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-cyclopropanacetaldehyd (28)
und (29)

Zu einer Lösung von 7,9g (0,1mol) Pyridin in 35ml Eisessig wurden 5,0g (0,05mol) Chromtrioxid vorsichtig unter Kühlen in kleinen Portionen gegeben, so daß die Temperatur im Reaktionskolben zwischen 10°C und 15°C lag. Diese Lösung wurde mit weiteren 72,5ml Eisessig verdünnt und auf 5°C gekühlt. Man tropfte während 10 Minuten 0,7g (4mmol) (E)- und (Z)-Alkohol in 10ml absolutem Ether zu und rührte die Reaktionsmischung weitere 15 Minuten.

Man goß die Lösung in Eiswasser und extrahierte mit Ether.

Die organische Phase wurde mit Wasser gewaschen und vorsichtig mit festem Natriumhydrogencarbonat basisch gemacht. Anschließend wusch man mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung, trocknete über MgSO_4 und erhielt nach Abziehen des Lösungsmittels ein Gemisch der (E)- und (Z)-Aldehyde.

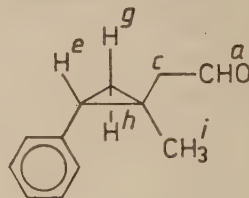
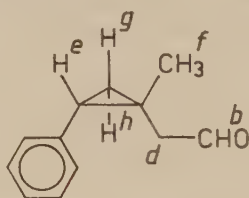
Ausbeute: 0,55g (79,5% d.Th.)

AGC: 20m OV17 150° 8,8min (Z)-Aldehyd
 9,7min (E)-Aldehyd
 (Verhältnis Z/E = 1:1)

IR (CDCl_3):

3080, 3040, 3020, 2980, 2960, 2920, 2840, 1710, 1610, 1500, 1460, 1370, 1270, 1230, 1100, 1035, 810

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
9,85	1	t	ac 2,5	a
9,55	1	t	bd 2,5	b
7,0-7,3	10	k		aromat.
2,45	2	d	ac 2,5	c
2,4	2	d	bd 2,5	d
1,9-2,1	2	m		e
1,25	3	s		f
0,8-1,05	4	m		g,h
0,75	3	s		i

j) (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-(2-propenyl)cyclopropan
(30) und (31)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.3.

Ansatz: 0,55g (3,1mmol) (E)- und (Z)-Aldehyd
 0,25g (6,3mmol) NaH (60%ige Suspension)
 5ml DMSO
 2,25g (6,4mmol) $\text{Ph}_3\text{PCH}_3\text{Br}$ in 10ml DMSO
 Ausbeute: 0,4g (74,9% d.Th.)

Ein Teil der Probe, die aus einem 1:1-Gemisch von E- und Z-Isomeren bestand, wurde durch PGC getrennt.

PGC: 4,5m 20%ige Apiezon 150°C

Retentionszeiten: I. 37,5min (31)

II. 42,5min (30)

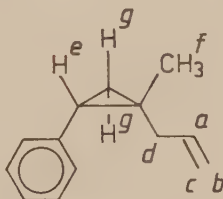
zu I.:

AGC: 20m OV17 120°C 9,3min

IR (CDCl_3):

3080, 3040, 3010, 2970, 2940, 2890, 1650, 1610, 1500, 1450,
 1380, 1100, 1030, 1000

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,3	5	k		aromat.
5,4-5,8	1	m		a
4,7-5,0	2	m		b,c
1,85-2,05	2	m		d
1,75	1	t	eg 7	e
1,2	3	s		f
0,9	2	d	eg 7	g

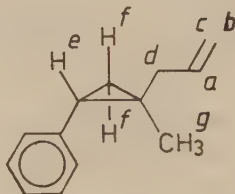
zu II.:

AGC: 20m OV17 120°C 10,0min

IR (CDCl₃):

3080, 3040, 3010, 2980, 2940, 2890, 1650, 1610, 1500, 1450,
1380, 1080, 1030, 1000

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,3	5	k		aromat.
5,6-6,05	1	m		a
4,85-5,15	2	m		b,c
2,0-2,2	2	m		d
1,85	1	t	ef 7	e
0,75	2	d	ef 7	f
0,7	3	s		g

Elementaranalyse: C₁₃H₁₆ (M=172,27g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	90,64	90,54
%H:	9,36	9,41

5.3.3.2 5-Methyl-4-phenyl-1,4-hexadien (37)

a) 2-Methyl-1-phenyl-1-propanol (32)³⁵⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.6.

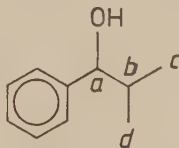
Ansatz: 19,5g (0,8mol) Mg-Späne
 125,5g (0,8mol) Brombenzol
 54,5g (0,75mol) Isobutyraldehyd
 Ausbeute: 104,4g (92,8% d.Th.)
 Sdp.: 115°C/17Torr (Lit.: 110-112°C/14Torr)³⁵⁾

AGC: 30m Marlophen 120°C 18,9min

IR (CDCl₃):

3620, 3490, 3100, 3080, 3040, 2980, 2890, 1460, 1390, 1370,
 1320, 1280, 1240, 1175, 1080, 1020, 920, 810, 700

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,25	5	s		aromat.
4,35	1	d	ab 7	a
1,7-2,2	1	m		b
1,0	3	d	bc 7	c
0,8	3	d	bd 7	d

b) 2-Methyl-1-phenyl-1-propen (33)³⁵⁾

71,0g (0,47mol) 2-Methyl-1-phenyl-1-propanol wurden mit 7,1g 85%iger Phosphorsäure 2 Stunden auf 80°C erhitzt.

Nach dem Abkühlen nahm man das Reaktionsgemisch in n-Pentan auf wusch mit viel Wasser. Die organische Phase wurde über

MgSO₄ getrocknet und nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 43,2g (69,6% d.Th.)

Sdp.: 80°C/20Torr (Lit.: 79-80°C/20Torr)¹²⁹⁾

Laut AGC bestand die Fraktion aus 95% 2-Methyl-1-phenyl-1-propen und aus 5% 3-Phenyl-2-methyl-1-propen.

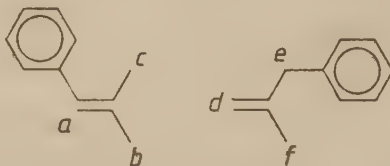
AGC: 20m OV17 120°C 5,3min (34)

6,0min (33)

IR (Film):

3090, 3080, 3040, 2980, 2960, 2940, 2890, 1660, 1610, 1500, 1450, 1390, 1230, 1190, 1080, 1060, 1040, 990, 920, 900, 840, 750, 710

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,4	5	k	-	aromat.
6,25	1	m		a
1,9	3	d	ab 1	b
1,85	3	d	ac 1	c
7,0-7,4	5	k		aromat.
4,7-4,9	2	m		d
3,3	2	brs		e
1,65	3	brs		f

c) 2-Methyl-1-brom-1-phenyl-1-propen (36) ³⁵⁾

Zu einer Lösung von 13,2g (0,1mol) 2-Methyl-1-phenyl-1-propen in 60ml CCl_4 tropfte man unter Rühren 16,0g (0,1mol) Brom in 10ml CCl_4 . Nach Abdestillieren des Lösungsmittels erhitze man das zurückgebliebene Dibromid ²⁴⁾ mit ethanolischer KOH (5,6g KOH in 20ml EtOH) zwei Stunden zum Sieden.

Nach Abkühlen wurde die Mischung auf 100ml Eiswasser gegossen und mit Ether extrahiert. Nach dem Waschen der organischen Phase mit gesättigter NaHSO_3 - und gesättigter NaCl-Lösung wurde über MgSO_4 getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und das Bromid im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 13,2g (62,6% d.Th.)

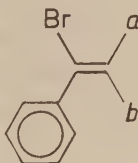
Sdp.: 118-120°C/20Torr (Lit.: 110-111°C/14Torr)¹³⁰⁾

AGC: 29m Marlophen 120°C 10,1min

IR(CDCl_3):

3080, 3060, 3040, 2940, 2870, 1490, 1450, 1380, 1250, 1210, 1070, 1040, 880, 860, 700

¹H-NMR (60MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
7,2	5	s	aromat.
2,0	3	s	a
1,7	3	s	b

d) 5-Methyl-4-phenyl-1,4-hexadien (37)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.6.

Ansatz: 0,36g (14,8mmol) Mg-Späne in 30ml abs.THF
 3,15g (14,9mmol) 2-Methyl-1-Brom-1-phenyl-
 1-propen in 15ml abs.THF
 dazu
 2,5g (20,7mmol) 3-Brom-1-propen in 3ml abs.THF
 Ausbeute: 2,2g (86,5% d.Th.) Rohprodukt

Das Dien ließ sich nicht destillieren. Ein Teil des Rohprodukts wurde durch PGC gereinigt.

PGC: 1,5m SE30 120°C

Retentionszeiten: I. 10min (33)

II. 20min (37)

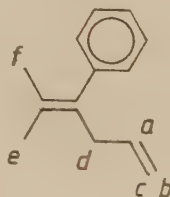
zu II.

AGC: 20m OV17 120°C 8,9min

IR (CDCl₃):

3090, 3070, 3040, 2990, 2930, 2880, 1640, 1610, 1500, 1450,
 1370, 1320, 1270, 1180, 1080, 1000, 880

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,5	5	k		aromat.
5,5-6,0	1	m		a
4,8-5,1	2	m		b,c
3,1	2	brd	ad 7	d
1,85	3	s		e
1,6	3	s		f

Elementaranalyse: $C_{13}H_{16}$ (M=172,27g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	90,64	90,66
%H:	9,36	9,45

5.3.3.3 (E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethyl-1-ethenyl-
cyclopropan (44) und (45)

a) Diazoessigsäureethylester¹³¹⁾

6,0g (88mmol) Natriumnitrit wurden in 16ml Wasser und 60ml Methylenchlorid vorgelegt. Unter Rühren gab man 12,0g (86mmol) Glycinesterhydrochlorid in kleinen Portionen zu. Die Lösung färbte sich gelb. Von Zeit zu Zeit wurde der pH-Wert der wässrigen Phase geprüft und mit 2N H_2SO_4 auf pH = 2-3 gebracht. Die Temperatur der Reaktionslösung stieg auf 35°C. Nach Beendigung der Zugabe von Glycinesterhydrochlorid wurde noch 15 Minuten weitergerührt.

Man trennte die organische Phase ab und wusch sie mit gesättigter $NaHCO_3$ -Lösung neutral. Anschließend wurde mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids wurde der Diazoessigester (gelbes Öl) über eine 30cm-Vigreux-Kolonnen destilliert.

Ausbeute: 5,4g (66,1% d.Th.)

Sdp.: 42°C/10Torr

b) (E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethyl-cyclopropancarbon-
säureethylester (38) und (39)³⁶⁾

3,1g (23,5mmol) 2-Methyl-1-phenyl-1-propen und 0,5g Kupferpulver wurden auf 120°C erhitzt und 2,7g (23,7mmol) Diazoessigester zugetropft. Man rührte die Reaktionslösung noch 30 Minuten bei 150°C, bis keine Stickstoffentwicklung mehr beobachtet werden konnte.

Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung vom Katalysator abgenuzt und im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 2,5g (48,8% d.Th.)

Sdp.: 68-70°C/0,01Torr (Lit.: 68-70°C/0,01Torr)³⁶⁾

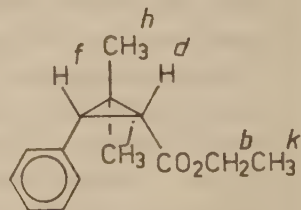
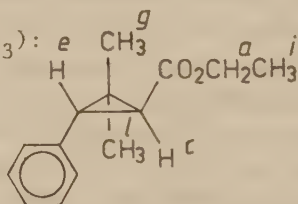
Laut AGC bestand das Estergemisch aus 70% E-Isomeren und 30% Z-Isomeren.

AGC: 20m OV17 150°C 13,3min (E)-Ester
14,2min (Z)-Ester

IR (CDCl₃)

3080, 3060, 2970, 2890, 1710, 1610, 1450, 1420, 1365, 1290, 1230, 1165, 1080, 1030

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,3	5	k		aromat.
4,2	1,4	quart	ai 7	a
4,05	0,6	quart	bk 7	b
2,7	0,7	d	ce 6	c
2,45	0,3	d	df 9	d
1,95	0,7	d	ce 6	e
1,85	0,3	d	df 9	f
1,4	2,1	s		g
1,35	0,9	s		h
1,31	2,1	t	ai 7	i
1,30	0,9	s		j
1,15	0,9	t	bk 7	k
0,9	2,1	s		l

Die Zuordnung der Peaks im AGC gelang durch die unterschiedliche Integration der ^1H -NMR-Signale für die beiden Isomeren. Für die weitere Synthese wurde jeweils das Gemisch der E- und Z-Isomeren eingesetzt.

c) ((E)-und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethylcyclopropyl)methanol
(40) und (41)³⁷⁾

Die Darstellung erfolgte durch Reduktion des Estergemisches mit Lithiumaluminiumhydrid analog der Versuchsvorschrift 5.3.3.1.h).

Ansatz: 2,5g (11,5mmol) (E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethyl-cyclopropan-carbonsäureethylester
0,8g (23,0mmol) LiAlH_4

Ausbeute: 1,6g (79,1% d.Th.)

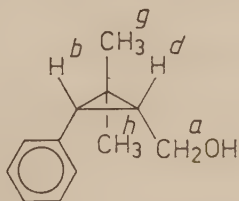
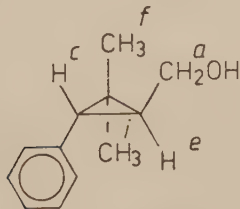
Sdp.: $115^\circ\text{C}/1\text{Torr}$ (Lit.: $115^\circ\text{C}/1\text{Torr}$)³⁷⁾

AGC: 60,5m Marlophen 160°C 50,0min (E)-Alkohol
51,4min (Z)-Alkohol
(Verhältnis E/Z = 2:1)

IR (CDCl_3):

3700, 3620, 3400, 3080, 3060, 2960, 2940, 2890, 1600, 1365, 1230, 1140, 1070, 1020

^1H -NMR (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,4	5	k		aromat.
3,4-4,0	2	m		a
2,1	0,3	d	bd 9	b
1,8	0,7	d	ce 5	c
1,1-1,5	1	m		d,e
1,3	3	s		f,g
1,05	0,9	s		h
0,9	2,1	s		i

d) (E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethyl-cyclopropan-
carboxaldehyd (42) und (43) ³⁷⁾

Die Darstellung erfolgte analog der Versuchsvorschrift 5.3.3.1.i).

Ansatz: 1,5g (8,5mmol) (E)- und (Z)-Alkohol in 25ml
abs. Ether

15,8g (0,2mol) Pyridin in 75ml Eisessig

10,0g (0,1mol) CrO₃

Ausbeute: 1,0g (67,6% d.Th.) nach Kurzwegdestillation

AGC: 20m OV17 150°C 9,0min (E)-Aldehyd

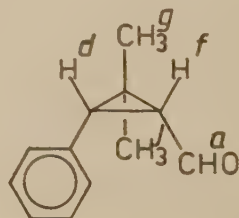
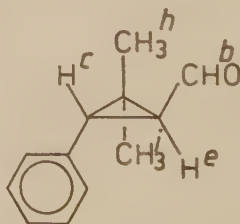
10,8min (Z)-Aldehyd

(Verhältnis E/Z = 2:1)

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 2970, 2930, 2880, 2850, 1690, 1600, 1420, 1360,
1270, 1230, 1180, 1150, 1100, 1020, 980

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
9,6	0,3	d	af 4,5	a
9,4	0,7	d	be 7	b
7,1-7,3	5	k		aromat.
2,85	0,7	d	ce 6	c
2,75	0,3	d	df 8	d
2,2	0,7	dd	be;ce 7/6	e
1,9	0,3	dd	df;af 8/4,5	f
1,45	0,9	s		g
1,35	4,2	s		h,i
1,0	0,9	s		j

e) (E)- und (Z)-3-Phenyl-2,2-dimethyl-1-ethenyl-cyclopropan
(44) und (45)

Die Darstellung erfolgte analog der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.3.

Ansatz: 1,0g (5,7mmol) (E)- und (Z)-Aldehyd
0,4g (10mmol) NaH (60%ige Dispersion)
10ml DMSO
3,6g (10mmol) $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}$ in 20ml DMSO
Ausbeute: 0,8g (81,6% d.Th.) Rohlösung

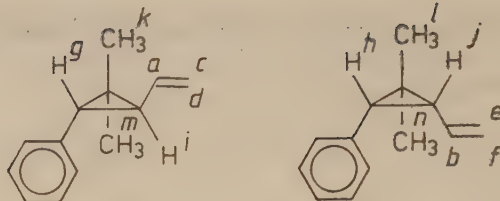
Ein Teil der Rohlösung wurde durch PGC gereinigt. Die beiden Isomeren ließen sich nicht trennen.

PGC: 4,5m 20%ige Apiezon 150°C 25,0min
AGC: 20m OV17 120°C 8,5min (44)
9,5min (45)

IR (CDCl_3):

3100, 3090, 3050, 3030, 3000, 2970, 2940, 2900, 1640, 1620,
1450, 1430, 1370, 1240, 1165, 1040

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,3	5	k		aromat.
5,5-6,0	1	m		a,b
4,8-5,3	2	m		c,d,e,f
2,0	0,7	d	gi 5	g
1,9	0,3	d	hj 8	h
1,6-1,8	1	m		i,j
1,25	3	s		k,l
0,9	3	s		m,n

Die beiden Isomeren lagen im Verhältnis von (E)/(Z)=74:26 vor.

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (M=172,27g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	90,64	90,67
%H:	9,36	9,37

5.3.3.4 5-Phenyl-4,4-dimethyl-1-penten (21)

0,4g (2mmol) 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-on wurde in 20ml Ethylenglykol gelöst. Hierzu gab man 0,2g (5mmol) NaOH und 0,8g (16mmol) 100%iges Hydrazinhydrat. Man erhitzte 3 Stunden auf 150°C , nahm nach dem Abkühlen die Reaktionsmischung in Ether auf, wusch mit Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Produkt kurzwegdestilliert und ein Teil der Probe durch PGC gereinigt.

Ausbeute: 0,24g (64,9% d.Th.) (Rohprodukt)

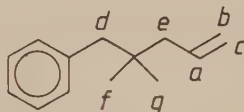
PGC: 2,5m OV101 100°C 12,0min

AGC: 20m OV17 120°C 9,0min

IR (CDCl₃):

3090, 3040, 2980, 2960, 2890, 1640, 1610, 1500, 1450, 1370, 1270, 1180, 1100, 1040, 1000

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,3	5	k		aromat.
5,6-6,15	1	m		a
5,1-5,2	1	m		b
4,8-5,05	1	m		c
2,5	2	s		d
2,0	2	dt	ae; be 7/1	e
0,9	6	s		f, g

Elementaranalyse: C₁₃H₁₈ (M=174,28g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	89,59	89,43
%H:	10,41	10,40

5.3.3.5 5-Phenyl-5-methoxy-4,4-dimethyl-1-penten (20) ³¹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.5.

Ansatz: 0,8g (4,2mmol) 1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-ol
 0,2g (8,0mmol) NaH (60%ige Dispersion)
 1,5g (10,0mmol) CH₃I

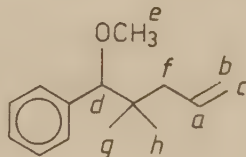
Ausbeute: 0,8g (92,4% d.Th.) nach Kurzwegdestillation

AGC: 20m OV17 120°C 13,7min

IR (CDCl₃):

3090, 3040, 2990, 2970, 2945, 2920, 1710, 1645, 1610, 1500,
1450, 1390, 1370, 1320, 1270, 1230, 1195, 1160, 1100, 1000,
970, 930, 810

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,4	5	k		aromat.
5,6-6,1	1	m		a
5,0-5,15	1	m		b
4,8-5,0	1	m		c
3,8	1	s		d
3,15	3	s		e
2,1	2	dd	af;bf 7/1	f
0,85	3	s		g
0,75	3	s		h

5.4 (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden

5.4.1 Synthese

5.4.1.1 3-Pentennitril (57)⁴⁸⁾

132g (0,95mol) Crotylbromid wurden mit 79,5g (1,5mol) fein gepulvertem und bei 105°C getrocknetem Natriumcyanid und 7,5g (0,05mol) Natriumiodid in 500ml trockenem Aceton unter Feuchtigkeitsausschluß 7 Tage unter Rückfluß erhitzt.

Man ließ die Reaktionsmischung abkühlen und saugte vom Salz ab, das mit 200ml Aceton gewaschen wurde. Von den vereinigten Filtraten destillierte man das Aceton ab und fraktionierte den Rückstand.

Ausbeute: 63,5g (82,5% d.Th.)

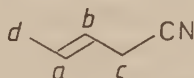
Sdp.: 143°C (Lit.: 141-145°C)⁴⁸⁾

AGC: 30m Marlophen 100°C 4,1min

IR (Film):

3640, 3540, 3050, 2980, 2960, 2940, 2900, 2880, 2270, 1690, 1620, 1450, 1420, 1390, 1370, 1230, 1170, 1070, 1050, 970, 950, 850, 830, 700

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
5,1-5,9	2	m		a,b
2,95	2	dd	bc;ac 6/1	c
1,6	3	dd	ad;bd 6/1	d

5.4.1.2 (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on (58) ⁴⁹⁾

13,4g (0,5mol) Magnesiumspäne wurden in 400ml absolutem Ether mit Iod aktiviert. Anschließend tropfte man 86,3g (0,5mol) Brombenzol in 200ml absolutem Ether zu und erwärmte 1 Stunde unter Rückfluß. Innerhalb von 30 Minuten wurden dann 40,5g (0,5mol) 3-Pentennitril in 50ml abs. Ether zugetropft und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen goß man die Reaktionslösung in 300ml Eiswasser/HCl. Der Ether wurde auf einem Wasserbad abdestilliert. Nach weiterem Erhitzen bei 50°C (Dauer: 1 Stunde) wurde vom weißen Niederschlag abfiltriert und 4 mal mit je 150ml Ether extrahiert. Die gelbe Etherphase wurde nach Trocknen mit MgSO_4 eingeeengt.

Das Keton ließ sich schlecht destillieren. Ein großer Teil des Destillationsrückstands polymerisierte während der Destillation. Deshalb war die Produktausbeute auch sehr gering.

Ausbeute: 16,5g (19,9% d.Th.)

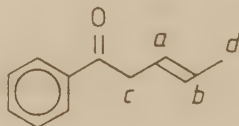
Sdp.: 88-90°C/0,1Torr (Lit.: 81-83°C/0,7mm)⁴⁹⁾

AGC: 20m OV17 150°C 8,6min

IR (Film):

3380, 3080, 3060, 2980, 2950, 2930, 2900, 2870, 1680, 1600, 1570, 1485, 1450, 1400, 1390, 1350, 1280, 1220, 1190, 1110, 1080, 970, 820, 770, 750, 700

¹H-NMR (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,9-8,0	2	k		aromat.
7,5-7,6	1	k		"
7,4-7,5	2	k		"
5,5-5,7	2	m		a,b
3,65	2	dd	ac;bc 6/1	c
1,7	3	dd	bd;ad 6/1	d

Eine sichere Bestimmung von J_{ab} im unentkoppelten ^1H -Spektrum war nicht möglich. Deshalb wurde eine Doppelentkopplung der aliphatischen Protonen durchgeführt. Dabei wurde die Trägerfrequenz in die Mitte zwischen die beiden Aliphatensignale gesetzt und mit ihrer halben Verschiebungsdifferenz moduliert.¹³²⁾ Nun konnte eine Kopplungskonstante von $J_{ab} = 15\text{Hz}$ ermittelt werden. Somit handelt es sich bei dem Keton eindeutig um das E-Isomere.

4.4.1.3 (E)-1-Phenyl-2-methyl-3-penten-1-on (59) ⁴⁹⁾

7,1g (70mmol) Diisopropylamin und 12,5g (70mmol) HMPT wurden in 50ml absolutem THF gelöst und unter Stickstoff auf 0°C gekühlt. Zu der gerührten Lösung wurden 43,75ml einer 1,6M Lösung n-Butyllithium (70mmol) zugetropft und 30 Minuten bei 0°C weitergerührt. Man kühlte die Lösung nun auf -65°C und tropfte 8,0g (50mmol) (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on in 10ml abs. THF zu. Man rührte 30 Minuten bei -65°C nach und erwärmte dann langsam auf 0°C . Nun wurde 11,4g (80mmol) Iodmethan in 10ml abs. THF zugetropft und 2 Stunden bei 0°C weitergerührt. Die Reaktionslösung goß man auf Eiswasser und extrahierte mit Ether. Die organische Phase wurde mit Kochsalzlösung und viel Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Keton nicht destilliert, sondern die Rohlösung weiter eingesetzt. Ein kleiner Teil wurde zur Charakterisierung kurzwegdestilliert.

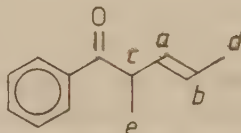
Ausbeute: 6,6g (75,9% d.Th.)

AGC: 20m OV17 150°C 8,7min

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 2980, 2950, 2890, 1680, 1600, 1450, 1370, 1260, 1190, 1140, 1100, 1020, 970, 890

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-8,0	5	k		aromat.
5,5-5,8	2	m		a,b
4,0-4,2	1	m		c
1,7	3	dd	bd;ad 6/1	d
1,3	3	d	ce 7	e

5.4.1.4 (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on (60) ⁴⁹⁾

Die Darstellung erfolgte analog 5.4.1.3.

Ansatz: 6,5g (37,4mmol) (E)-1-Phenyl-2-methyl-3-penten-1-on

7,1g (70mmol) Diisopropylamin

12,5g (70mmol) HMPT

43,75ml (70mmol) n-BuLi

11,4g (80mmol) Iodmethan

Ausbeute: 4,8g (68,3% d.Th.)

Das Produkt wurde durch LPLC gereinigt.

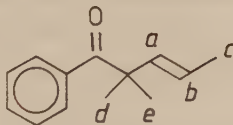
LPLC: n-Hexan/Ether = 95:5 ; 12ml/min ; 17min

AGC: 20m OV17 150°C 8,8min

IR (CDCl₃):

3080, 3040, 2980, 2940, 2890, 1680, 1600, 1580, 1450, 1370, 1260, 1230, 1175, 1080, 970

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,7-8,0	2	k		aromat.
7,2-7,6	3	k		"
5,4-5,9	2	m		a,b
1,7	3	d	bc 6	c
1,3	6	s		d,e

5.4.1.5 (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on-
tosylhydrazon (61)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.3.

Ansatz: 2,5g (13,3mmol) (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-4-penten-1-on

2,5g (13,5mmol) Tosylhydrazid

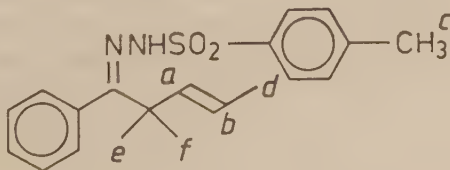
Ausbeute: 3,1g (65,3% d.Th.)

Smp.: 104°C

IR (CDCl₃):

3360, 3280, 3040, 2980, 2940, 2890, 1600, 1450, 1340, 1315, 1190, 1170, 1090, 1050, 980, 820

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
6,7-7,8	9	k		aromat.
5,25	1	dquart	ab;ad 16/1	a
5,15	1	dquart	ab;bd 16/6	b
2,4	3	s		c
1,5	3	dd	bd;ad 6/1	d
1,1	6	s		e,f

Elementaranalyse: $C_{20}H_{24}N_2O_2S$ (M=356,48g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	67,39	67,38
%H:	6,79	6,77
%N:	7,86	7,92

5.4.1.6 (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on- tosylhydrazon-natriumsalz (62)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.4.

Ansatz: 1,5g (4,2mmol) Tosylhydrazon (61)
0,14g (4,6mmol) NaH
Ausbeute: 1,4g (88,1% d.Th.)

5.4.2 Photolysen und Pyrolysen

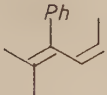
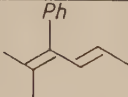
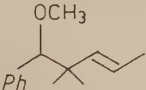
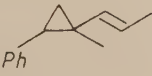
a) Anhand der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.1 wurde das Natriumsalz (62) in Diglyme und das Tosylhydrazon (61) in 0,2M Natriummethanolatlösung unsensibilisiert und sensibilisiert belichtet.

Konzentrationen und Belichtungsdauer wurden analog 5.3.2 gewählt. Die unterschiedlichen Sensibilisatorkonzentrationen betrugen 0,1M; 0,2M; 0,4M und 0,8M.

Die Absolutausbeuten lagen zwischen 10,0% und 29,0% bei den sensibilisierten und zwischen 63,8% und 74,7% bei den direkten Belichtungen.

Als Standard zur Ausbeutenbestimmung diente n-Dodekan.

Die AGC-Retentionszeiten der entstehenden Produkte sind im folgenden aufgeführt.

Produkt	t_R /min 37m OV17 140°C	28,5m Marlophen 140°C
 <u>89</u>	10,5	6,9
 <u>95</u>	11,8	7,1
 <u>73</u>	12,7	8,0
 <u>83</u>	12,9	7,9
 <u>74</u>	13,3	8,4
 <u>80</u>	13,8	8,2
 <u>76</u>	13,9	8,8
 <u>66</u>	14,5	9,1
 <u>75</u>	15,0	9,3

b) zeitabhängige Produktverteilung:

Hierfür wurden bei den Belichtungen in Diglyme und 0,2M Natriummethanolat-Lösung (direkt und sensibilisiert ($c_{\text{Sens}} = 0,2\text{mol/l}$)) in bestimmten Zeitabständen Proben genommen und gaschromatographisch analysiert.

Diglyme				Sensib.		
	10min	30min	60min	10min	30min	60min
<u>95</u>	-	-	-	-	5,3	17,3
<u>89</u>	55,4	41,1	48,9	48,4	39,6	18,6
<u>74</u>	-	4,6	3,9	-	-	5,4
<u>73</u>	-	-	1,3	-	-	-
<u>76</u>	-	-	-	-	-	-
<u>75</u>	-	6,8	4,4	-	6,0	7,2
<u>83</u>	-	-	-	-	4,4	6,4
<u>80</u>	44,6	47,5	41,5	51,6	44,7	45,1

0,2M NaOMe/ MeOH	30min	60min	90min	120min
<u>89</u>	37,6	37,5	38,8	35,7
<u>73</u>	-	3,7	4,1	5,5
<u>83</u>	1,5	2,0	1,8	1,8
<u>74</u>	3,9	1,6	2,2	2,4
<u>80</u>	42,9	41,6	37,9	34,1
<u>76</u>	-	-	-	-
<u>66</u>	11,0	11,8	12,6	16,7
<u>75</u>	3,1	1,8	2,6	3,9

0,2M NaOMe/ MeOH +Sens.	5min	15min	30min	45min
<u>95</u>	-	4,3	5,9	8,9
<u>89</u>	38,5	28,9	15,6	5,5
<u>73</u>	-	1,5	1,5	2,6
<u>83</u>	-	10,2	8,8	7,1
<u>74</u>	-	1,4	2,7	3,0
<u>80</u>	38,6	30,2	27,2	27,1
<u>76</u>	-	-	0,9	1,0
<u>66</u>	22,9	23,5	37,4	43,6
<u>75</u>	-	-	-	1,2

c) Produktphotolysen:

Der Bicyclus (89) wurde gegen 1-Phenyl-2-buten als Standard sensibilisiert ($c_{\text{Sens}} = 0,4 \text{ mol/l}$) in 0,2M Natriummethanolat-Lösung photolysiert. Die Konzentration nahm über einen Zeitraum von 1 Stunde auf 6,7% ab.

	0min	15min	30min	45min	60min
abs.Ausbeute:	100	43,5	24,2	11,5	6,7

Das Dien (80) verhielt sich ähnlich, nur sank die Absolutausbeute nicht so stark. Weiter konnte die Bildung des Diens (83) beobachtet werden.

Der Bicyclus (89) bildet sich nicht aus dem Dien (80).

d) Pyrolyse des Natriumsalzes (62):

Analog der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.2 wurden 0,1g (0,3mmol) Natriumsalz (62) pyrolysiert ($T = 280^\circ\text{C}$). Die Produktausbeute betrug 66,4%. Es konnten nur (80) und (89) gaschromatographisch nachgewiesen werden. Das Verhältnis (89)/(80) war 50,7:49,3.

5.4.3 Synthesen der Vergleichssubstanzen

5.4.3.1 (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-((E)-1-propenyl)-cyclopropan (74) und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-((Z)-1-propenyl)- cyclopropan (73)

a) (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-cyclopropancarbonsäure- ethylester (67) und (68) ⁵⁰⁾

Die Darstellung erfolgte analog 5.3.3.1.g).

Ansatz: 55,5g (0,47mol) Methacrylsäureethylester
18,0g (0,1mol) Phenyl Diazomethan

Die Belichtungsdauer betrug 15 Stunden.

Methacrylsäureethylester wurde abdestilliert (Sdp.: 118°C)
und das Produktgemisch im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 11,7g (57,4% d.Th.)
Sdp.: 75°C/0,1Torr

Ein Teil des Isomerengemisches, das laut AGC aus 55,9% E- und
44,1% Z-Isomeren bestand, wurde zur Charakterisierung mittels
PGC getrennt.

PGC: 1,5m SE30 120°C

Retentionszeiten: I. 20min (Z)-Ester
II: 25min (E)-Ester

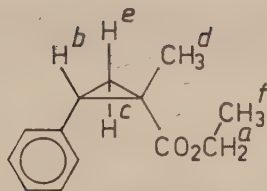
zu I.:

AGC: 20m OV17 160°C 6,6min

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 3000, 2980, 1700, 1610, 1450, 1380, 1310, 1280,
1160, 1030

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,3	5	k		aromat.
3,75	2	quart	af 7	a
2,35	1	dd	be;bc 9/7	b
1,95	1	dd	bc;ce 7/5	c
1,5	3	s		d
1,1	1	dd	be;ce 9/5	e
0,8	3	t	af 7	f

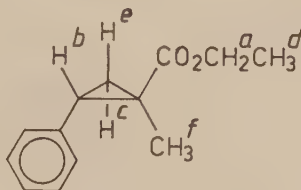
zu II.:

AGC: 20m OV17 160°C 8,2min

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 2980, 1700, 1610, 1450, 1380, 1310, 1280, 1160, 1035

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,4	5	k		aromat.
4,2	2	quart	ad 7	a
2,8	1	dd	be;bc 9/7	b
1,7	1	dd	bc;ce 7/5	c
1,25	3	t	ad 7	d
1,2	1	dd	be;ce 9/5	e
1,0	3	s		f

b) (E)- und (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-hydroxymethyl-
cyclopropan (69) und (70) ⁵⁰⁾

Die Darstellung erfolgte analog 5.3.3.1h).

Ansatz: 8,0g (40mmol) (E)- und (Z)-Ester
3,0g (80mmol) LiAlH₄
Ausbeute: 5,8g (89,5% d.Th.) (Rohprodukt)

Das Alkoholgemisch wurde durch LPLC getrennt.

LPLC: n-Hexan/Ether = 1:1 ; 12ml/min

Retentionszeiten: I. 12min (Z)-Alkohol

II. 20min (E)-Alkohol

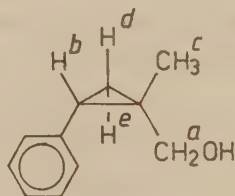
zu I.: Ausbeute: 2,2g

AGC: 20m OV17 150°C 6,5min

IR (CDCl₃):

3300, 3060, 3040, 2920, 2880, 1600, 1450, 1380, 1260, 1220,
1030, 970, 920

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,3	5	k		aromat.
3,25	2	d	2 (diastereot.Proton)	a
2,05	1	dd	bd;be 9/7	b
1,35	3	s		c
0,7-1,2	2	m		d,e

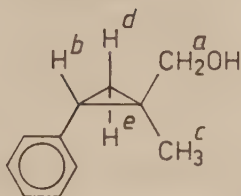
zu II.: Ausbeute: 3,1g

AGC: 20m OV17 150°C 7,7min

IR (CDCl₃):

3300, 3060, 3040, 2940, 2920, 2880, 1600, 1450, 1380, 1260, 1220, 1030, 970

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,3	5	k		aromat.
3,6	2	d	2 (diastereot.Proton)	a
2,1	1	dd	bd;be 9/7	b
0,95	3	s		c
0,8-0,9	2	m		d,e

c) (Z)-2-Phenyl-1-methyl-cyclopropanecarboxaldehyd (71) ²⁷⁾

Die Darstellung erfolgte analog der Versuchsvorschrift 5.3.3.1.i).

Ansatz: 1,0g (6,2mmol) (Z)-Alkohol

12,0g (0,15mol) Pyridin

7,5g (75mmol) CrO₃

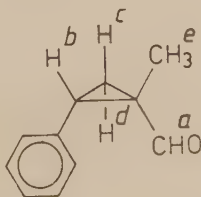
Ausbeute: 0,9g (90,7% d.Th.) (Rohprodukt)

AGC: 20m OV17 150°C 7,8min

IR (CDCl₃)

3080, 3040, 2980, 2940, 2880, 2840, 1690, 1610, 1500, 1450, 1380, 1330, 1260, 1230, 1080, 970

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
8,55	1	s		a
7,1-7,3	5	k		aromat.
2,55	1	dd	bc;bd 9/7	b
1,4-1,7	2	m		c,d
1,35	3	s		e

d) (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-((Z)-1-propenyl)-cyclopropan (73)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.4.

Ansatz: 0,5g (3,1mmol) (Z)-Aldehyd

0,25g (6,2mmol) NaNH₂

2,5g (6,2mmol) Ph₃PC₂H₅I

Ausbeute: 0,4g (74,9% d.Th.)

Die Rohlösung enthielt zu 99,2% das (Z,Z)-Isomere. Ein Teil der Lösung wurde durch PGC gereinigt.

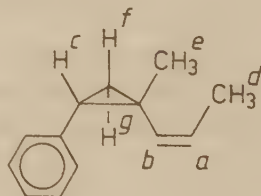
PGC: 1,0m OV101 150°C 15,0min

AGC: 37m OV17 140°C 12,7min

IR (CDCl₃):

3080, 3020, 2960, 2930, 2880, 1610, 1500, 1450, 1420, 1370, 1230, 1090, 1060, 1030

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,3	5	k	-	aromat.
5,45	1	dquart	ab;ad 11/7	a
5,15	1	dquart	ab;bd 11/1,5	b
1,9	1	bt	cg;cf 8,5/8,5	c
1,65	3	dd	ad;bd 7/1,5	d
1,3	3	s		e
1,1-1,2	1	m		f
0,9-1,05	1	m		g

e) (Z)-2-Phenyl-1-methyl-1-((E)-1-propenyl)-cyclopropan (74)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.3.

Ansatz: 0,4g (2,5mmol) (Z)-Aldehyd
 0,2g (5,0mmol) NaH
 5ml DMSO
 2,0g (5,0mmol) Ph_3PCl_2 in 10ml DMSO
 Ausbeute: 0,3g (69,7% d.Th.)

Die Rohlösung enthielt zu 83,3% das (Z,E)-Isomere. Ein Teil der Lösung wurde durch PGC gereinigt. Eine Trennung der beiden Isomeren war nicht möglich.

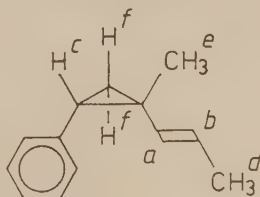
PGC: 1,0m OV101 150°C 15,0min

AGC: 37m OV17 140°C 13,3min

IR (CDCl_3):

3080, 3020, 2980, 2940, 2890, 1610, 1500, 1450, 1370, 1230, 1035

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,3	5	k		aromat.
5,0-5,7	2	m		a,b
1,95	1	t	cf 7	c
1,67	3	d	bd 7	d
1,32	3	s		e
1,15	2	d	cf 7	f

Elementaranalyse: $C_{13}H_{16}$ (M=172,27g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	90,64	90,63
%H:	9,36	9,44

5.4.3.2 (E)-2-Phenyl-1-methyl-1-((E)-1-propenyl)-cyclopropan (75) und (E)-2-Phenyl-1-methyl-1-((Z)-1-propenyl)-cyclopropan (76)

a) (E)-2-Phenyl-1-methyl-cyclopropan-carboxaldehyd (72) ²⁷⁾

Die Darstellung erfolgte analog 5.3.3.1.i).

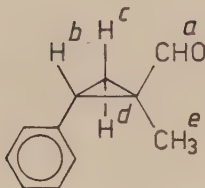
Ansatz: 1,0g (6,2mmol) (E)-2-Phenyl-1-methyl-1-hydroxymethyl-cyclopropan
 12,0g (0,15mol) Pyridin
 7,5g (75mmol) CrO_3
 Ausbeute: 0,95g (95,7% d.Th.) (Rohprodukt)

AGC: 20m OV17 150°C 7,2min

IR ($CDCl_3$):

3080, 3040, 2980, 2940, 2880, 1690, 1610, 1500, 1450, 1380, 1330, 1260, 1230, 1080, 970, 910

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
8,95	1	s		a
7,1-7,3	5	k		aromat.
2,55	1	dd	bc;bd 9/7	b
1,4-1,7	2	m		c,d
0,95	3	s		e

b) (E)-2-Phenyl-1-methyl-1-((E)-1-propenyl)-cyclopropan (75)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.3.

Ansatz: 0,5g (3,1mmol) (E)-Aldehyd

0,25g (6,2mmol) NaH

5ml DMSO

2,5g (6,2mmol) $\text{Ph}_3\text{PCl}_2\text{H}_5\text{I}$

Ausbeute: 0,4g (74,9% d.Th.) (Rohlösung)

Die Rohlösung enthielt zu 64,5% das (E,E)-Isomere. Sie wurde durch PGC gereinigt. Eine Trennung der beiden Isomeren war nicht möglich.

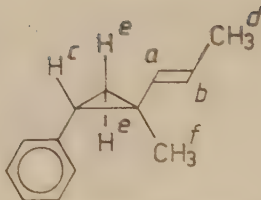
PGC: 1,0m OV101 150°C 15,0min

AGC: 37m OV17 140°C 15,0min

IR (CDCl_3):

3080, 3040, 3020, 2970, 2940, 2890, 1610, 1500, 1460, 1380, 1270, 1220, 1080, 1030, 970

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,4	5	k		aromat.
5,0-5,8	2	m		a,b
2,1	1	t	ce 7	c
1,85	3	d	bd 5	d
1,1	2	d	ce 7	e
0,95	3	s		f

c) (E)-2-Phenyl-1-methyl-1-((Z)-1-propenyl)-cyclopropan (76)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.4.

Ansatz: 0,45g (2,8mmol) (E)-Aldehyd
 0,23g (5,6mmol) NaNH_2
 2,25g (5,6mmol) $\text{Ph}_3\text{PCl}_2\text{H}_5\text{I}$
 Ausbeute: 0,4g (82,9% d.Th.) (Rohlösung)

Die Rohlösung bestand zu 86,4% aus dem (E,Z)-Isomeren. Sie wurde durch PGC gereinigt.

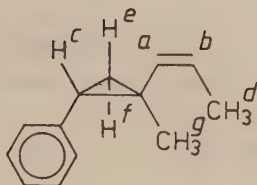
PGC: 1,0m OV101 150°C 15,0min

AGC: 37m OV17 140°C 13,9min

IR (CDCl_3):

3080, 3020, 2980, 2960, 2920, 2880, 1610, 1500, 1450, 1380, 1270, 1220, 1030

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,15-7,3	5	k		aromat.
5,65	1	dquart	ab;ad 11/1,5	a
5,45	1	dquart	ab;bd 11/7	b
2,1	1	dd	ce;cf 8,5/6,5	c
1,8	3	dd	bd;ad 7/1,5	d
1,05	1	dd	ce;ef 8,5/3,5	e
1,0	1	dd	cf;ef 6,5/3,5	f
0,9	3	s		g

Elementaranalyse: $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ (M=172,27g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	90,64	90,63
%H:	9,36	9,37

5.4.3.3 (E)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien (80)

a) Isopropylphenylketon⁵¹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 5.4.1.2.

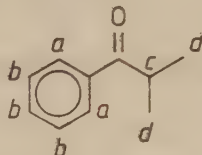
Ansatz: 13,4g (0,5mol) Mg-Späne
 86,3g (0,5mol) Brombenzol
 34,5g (0,5mol) Isobutyronitril
 Ausbeute: 43,7g (59,1% d.Th.)
 Sdp.: 38-40°C/0,01Torr (Lit.: 80-82°C/5Torr)⁵¹⁾

AGC: 20m OV17 120°C 7,6min

IR (Film):

3080, 3040, 2980, 2940, 2880, 1680, 1600, 1580, 1470, 1450,
1390, 1355, 1290, 1230, 1170, 1100, 1090, 980, 800, 700

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,8-8,0	2	k		a
7,3-7,7	3	k		b
3,55	1	sept	cd 7	c
1,2	6	d	cd 7	d

b) (E)- und (Z)-3-Phenyl-2-methyl-4-hexen-3-ol (78) und (79)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.6.

Ansatz: 3,7g (0,12mol) Mg-Späne in 100ml abs.THF
18,1g (0,15mol) 1-Brom-1-propen in 60ml THF
18,0g (0,12mol) Isopropylphenylketon in
30ml abs.THF

Ausbeute: 18,0g (78,8% d.Th.)

Sdp.: 60-62°C/0,01Torr

Ein Teil des Alkoholgemisches, das zu 75% aus dem Z-Isomeren und zu 25% aus dem E-Isomeren bestand, wurde durch LPLC getrennt.

LPLC: n-Hexan/Ether ; 12ml/min

Retentionszeiten: I. 95min (Z)-Alkohol

II. 160min (E)-Alkohol

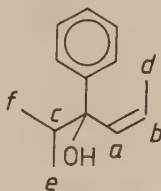
zu I.:

AGC: 43,5m Carbowax 180°C 9,2min

IR (CDCl₃):

3620, 3500, 3100, 3080, 3060, 2980, 2900, 1960, 1900, 1820, 1610, 1500, 1460, 1380, 1350, 1300, 1240, 1180, 1090, 1000

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,55	5	k		aromat.
6,0	1	dquart	ab;ad 11/1	a
5,65	1	dquart	ab;bd 11/7	b
2,1	1	sept	ce bzw. cf 7	c
1,6	3	dd	bd;ad 7/1	d
0,95	3	d	ce 7	e
0,8	3	d	cf 7	f

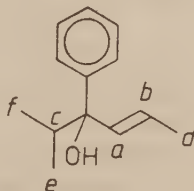
zu II.:

AGC: 43,5m Carbowax 180°C 10,9min

IR (CDCl₃):

3620, 3500, 3100, 3080, 3060, 2980, 2900, 1610, 1500, 1460, 1380, 1350, 1300, 1240, 1180, 1090, 1000

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,55	5	k		aromat.
5,3-6,1	2	m		a,b
2,15	1	sept	ce bzw. cf 7	c
1,75	3	dd	bd;ad 7/1	d
0,9	3	d	ce 7	e
0,75	3	d	cf 7	f

Elementaranalyse: $C_{13}H_{18}O$ (M=190,29g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	82,06	82,01
%H:	9,53	9,53

c) (E)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien (80)

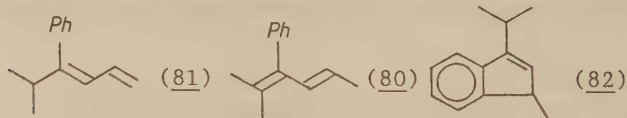
Die Darstellung erfolgte analog der Versuchsvorschrift 5.3.3.2.b).

Ansatz: 3,0g (15,8mmol) (E)-Alkohol (78)

0,5g 85%ige Phosphorsäure

Ausbeute: 2,0g (73,6% d.Th.) (Rohlösung)

Die Rohlösung bestand laut AGC aus folgenden Produkten, die durch PGC getrennt und anschließend charakterisiert wurden.



Ausbeute: 18,3

26,0

55,7

PGC: 2,5m 20%ige Apiezon 160°C

Retentionszeiten: I. 50min (81)

II. 55min (80)

III. 65min (82)

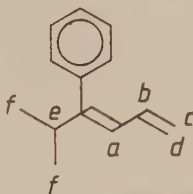
zu I.:

AGC: 20m OV17 120°C 7,7min

IR (CDCl₃):

3100, 3080, 3040, 2980, 2940, 2890, 1640, 1610, 1500, 1450,
1425, 1370, 1320, 1230, 1180, 1080, 1040, 1000, 870

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,5	5	k		aromat.
5,95-6,3	2	m		a,b
4,8-5,3	2	m		c,d
2,7	1	sept	ef 7	e
1,05	6	d	ef 7	f

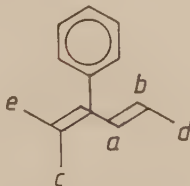
zu II.:

AGC: 20m OV17 120°C 9,7min ; 37m OV17 140°C 13,8min

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 3040, 2970, 2920, 2860, 1640, 1620, 1600, 1500,
1440, 1420, 1370, 1310, 1230, 1070, 1025, 970

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,5	5	k		aromat.
6,65	1	dquart	ab;ad 16/1	a
5,0	1	dquart	ab;bd 16/7	b
1,95	3	s		c
1,7	3	dd	bd;ad 7/1	d
1,55	3	s		e

Elementaranalyse: $C_{13}H_{16}$ (M=172,27g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	90,64	90,53
%H	9,36	9,43

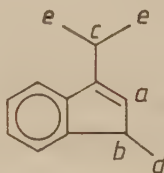
Zu III.:

AGC: 20m OV17 120°C

IR ($CDCl_3$):

3080, 3040, 3020, 1610, 1570, 1450, 1420, 1370, 1270, 1230, 1160, 1080, 1060, 1020, 825

1H -NMR (80MHz, $CDCl_3$):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,5	5	k		aromat.
6,0-6,2	1	m		a
3,4	1	quartd	bd;ab 7/1	b
2,9	1	septd	ce;ac 7/1	c
1,25	3	d	bd 7	d
1,23	6	d	ce 7	e

5.4.3.4 (Z)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien (83)

a) Dehydratisierung von (Z)-3-Phenyl-2-methyl-4-hexen-3-ol

Bei der Dehydratisierung von (Z)-3-Phenyl-2-methyl-4-hexen-3-ol konnten nur die gleichen Produkte, wie unter 5.4.3.3.c) beschrieben, identifiziert werden. Es entsteht kein (Z)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien.

b) Photochemische Isomerisierung von (80)

Proben von je 100mg (E)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien in Pentan wurden direkt und sensibilisiert belichtet (Dauer: 6 Stunden). Es konnte zwar die Bildung des Z-Isomeren gaschromatographisch nachgewiesen werden, die Absolutausbeute reichte aber für eine Charakterisierung nicht aus, da sehr viel Hexadien polymerisierte (siehe auch 5.4.2.c).

c) 3-Methyl-2-phenyl-2-butenal (85)³⁵⁾⁵²⁾

Zu einer Lösung von 4,0g (19mmol) 2-Methyl-1-brom-1-phenyl-1-propen in 20ml abs. Ether wurden bei -78°C unter Stickstoffatmosphäre 40ml einer 1,6M n-BuLi-Lösung zugetropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und 5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nun gab man 2,5g (22mmol) N-Formylpiperidin in 10ml abs. Ether hinzu. Es trat eine Erwärmung der Reaktionslösung auf, die dann weitere 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt wurde.

Man goß die Lösung auf Eiswasser und extrahierte mit 50ml Ether. Die organische Phase wurde mit Kochsalzlösung und Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels, wurde die Rohlösung, die 10% 3-Phenyl-2-methyl-2-hepten enthielt, durch LPLC gereinigt.

Ausbeute: 2,2g (72,4% d.Th.)

LPLC: n-Hexan/Ether = 1:1 ; 12ml/min

Retentionszeiten: I. 15min 3-Phenyl-2-methyl-2-hepten

II. 18min 3-Methyl-2-phenyl-2-butenal

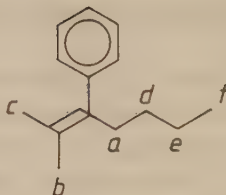
zu I.:

AGC: 20m OV17 130°C 7,4min

IR (Film):

3080, 3040, 2980, 2940, 2880, 1660, 1610, 1500, 1450, 1390,
1270, 1080, 1025, 840, 820, 780, 750, 700

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,4	5	k		aromat.
2,3	2	t	ad 6	a
1,8	3	s		b
1,6	3	s		c
0,8-1,4	7	m		d,e,f

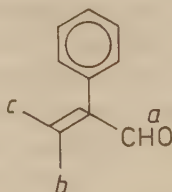
zu II.:

AGC: 20m OV17 130°C 13,0min

IR (CDCl_3):

3020, 2950, 2890, 1670, 1425, 1370, 1320, 1230, 1100

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
10,25	1	s	a
7,3-7,4	3	k	aromat.
6,9-7,1	2	k	"
2,35	3	s	b
1,8	3	s	c

d) (Z)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien (83)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.4.

Ansatz: 0,5g (3,1mmol) 3-Methyl-2-phenyl-2-butenal
 0,25g (6,2mmol) NaNH₂
 2,5g (6,2mmol) Ph₃PCl₂H₅I
 Ausbeute: 0,4g (74,9% d.Th.)

Die Rohlösung enthielt zu 80% das Z-Isomere und zu 20% das E-Isomere. Ein Teil der Lösung wurde durch PGC gereinigt. Eine Trennung der Isomeren war nicht möglich.

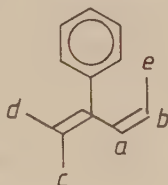
PGC: 1,0m DC200 140°C 13,0min

AGC: 37m OV17 140°C 12,9min

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 2995, 2940, 2920, 2890, 1600, 1450, 1380, 1270, 1150, 1120

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,35	5	k		aromat.
6,1	1	dquart	ab;ae 11/1,5	a
5,5	1	dquart	ab;be 11/7	b
1,7	3	s		c
1,5	3	s		d
1,4	3	dd	be;ae 7/1,5	e

Elementaranalyse: C₁₃H₁₆ (M=172,27g/mol)

ber.: gef.:

%C: 90,64 90,44

%H: 9,36 9,24

5.4.3.5. exo-4-Methyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-bicyclo[1.1.0]
butan (89)⁵³⁾

a) 3-Phenyl-2-methyl-2-penten (87)⁵⁴⁾

Die Darstellung erfolgte analog 5.4.3.4.c).

Ansatz: 5,0g (23,7mmol) 2-Methyl-1-brom-1-phenyl-1-propen

50ml einer 1,6M n-BuLi-Lösung

7,8g (50mmol) Ethyliodid

Ausbeute: 2,5g (65,9% d.Th.) (Rohlösung)

Die Rohlösung bestand aus 76,6% 3-Phenyl-2-methyl-2-penten und 23,4% 2-Methyl-1-phenyl-1-propen. Die Produkte wurden durch PGC getrennt.

PGC: 1,0m DC200 125°C

Retentionszeiten: I. 8min 2-Methyl-1-phenyl-1-propen

II. 13min 3-Phenyl-2-methyl-2-penten

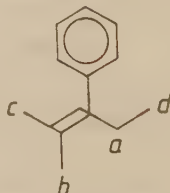
zu II.: Ausbeute: 1,25g

AGC: 37m OV17 140°C 9,5min

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 3040, 2980, 2930, 2880, 1670, 1600, 1445, 1370, 1260, 1230, 1135, 1070, 1030, 1010, 840

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,35	5	k		aromat.
2,35	2	brquart	ad 7	a
1,8	3	s		b
1,55	3	s		c
0,9	3	t	ad 7	d

b) 3,3-Dimethyl-2,2-dibrom-1-phenyl-1-ethyl-
cyclopropan (88) ⁵³⁾⁵⁵⁾

Zu der heftig gerührten Lösung von 1,25g (7,8mmol) 3-Phenyl-2-methyl-2-penten, 7,9g (31,3mmol) Bromoform und 10mg (0,1mmol) Benzyltriethylammoniumchlorid (TEBA) wurden innerhalb von 20 Minuten 0,7g auf Raumtemperatur abgekühlte 50%ige NaOH getropft und 1,5 Stunden bei Raumtemperatur und 2,5 Stunden bei 50°C gerührt.

Das Reaktionsgemisch wurde nach dem Abkühlen auf Eiswasser gegossen, die organische Phase mit Methylenchlorid extrahiert und über MgSO₄ getrocknet. Nach Einengen trennte man das Dibromid vom nicht umgesetzten Olefin durch HPLC.

HPLC: Methanol/Wasser = 80:20 ; 6ml/min

Retentionszeiten: I. 40,0min Olefin

II. 57,5min Dibromid

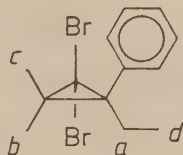
zu II.: Ausbeute:360mg

AGC: 3,0m OV17 90°C 4,4min

IR (CDCl₃):

3070, 3040, 3020, 2980, 2940, 2890, 1610, 1500, 1450, 1380, 1270, 1150, 1100, 1040

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,3	5	k		aromat.
1,85	2	quart	ad 7	a
1,45	3	s		b
1,2	3	s		c
0,8	3	t	ad 7	d

c) exo-4-Methyl-2,2-dimethyl-1-phenyl-bicyclo[1.1.0]butan
(89)

Eine Lösung von 0,3g (0,9mmol) 3,3-Dimethyl-2,2-dibrom-1-phenyl-1-ethyl-cyclopropan in 15ml abs. Ether wurde unter Stickstoffspülung und Feuchtigkeitsausschluß auf -15°C abgekühlt. 3,6ml einer 1,7M etherischen Methyllithium-Lösung wurden innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Man rührte 1,5 Stunden unter Erwärmung auf Raumtemperatur.

Anschließend wurde langsam überschüssiges Methyllithium hydrolysiert. Man extrahierte die organische Phase mit Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 .

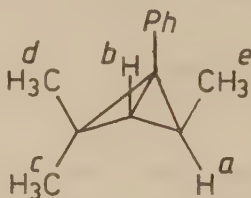
Ausbeute: 124mg (80,2% d.Th.) (Rohlösung)

AGC: 37m OV17 140°C 10,5min

IR (CDCl_3):

3080, 3040, 2980, 2960, 2940, 2895, 1610, 1580, 1510, 1455, 1380, 1370, 1320, 1270, 1050, 850, 800

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,15-7,25	5	k		aromat.
1,9	1	brquart	ae 6	a
1,6	1	brs		b
0,95	3	s		c
0,9	3	s		d
0,88	3	d	ae 6	e

Laut $^1\text{H-NMR}$ konnte die Bildung des endo-Isomeren bei dieser Reaktion ausgeschlossen werden.

5.4.3.6 (E)- und (Z)-5-Phenyl-4,4-dimethyl-2-penten
(95) und (96)

a) Wolff-Kishner-Huang-Minlon Reduktion von 1-Phenyl-
2,2-dimethyl-2-penten-1-on

Die Reduktion wurde analog 5.3.3.4 durchgeführt.

Ansatz: 0,4g (2mmol) Keton
0,2g (5mmol) NaOH
0,8g (16mmol) 100%iges Hydrazinhydrat

Bei dieser Reaktion konnte kein 5-Phenyl-4,4-dimethyl-2-penten isoliert werden.

b) 3-Phenyl-2,2-dimethyl-1-propanal (94)⁵⁶⁾

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 5.3.3.1.i).

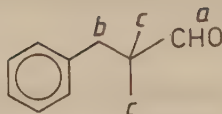
Ansatz: 2,0g (12,2mmol) 3-Phenyl-2,2-dimethyl-
1-propanol
12,0g (0,15mol) Pyridin
7,5g (75mmol) CrO₃
Ausbeute: 1,8g (91,1% d.Th.)
Sdp.: 110°C/15Torr

AGC: 20m OV17 150°C 5,0min

IR (Film):

3090, 3060, 3030, 2970, 2930, 2890, 2800, 1720, 1600, 1580,
1500, 1470, 1455, 1400, 1380, 1370, 1120, 1075, 1030, 1005,
910, 880, 780, 740, 700

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
9,6	1	s	a
7,0-7,4	5	k	aromat.
2,8	2	s	b
1,15	6	s	c

c) (E)- und (Z)-5-Phenyl-4,4-dimethyl-2-penten

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.3.

Ansatz: 0,5g (3,1mmol) 3-Phenyl-2,2-dimethyl-1-propanal

0,25g (6,2mmol) NaH

5ml DMSO

2,5g (6,2mmol) $\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5\text{I}$

Ausbeute: 0,4g (79,7% d.Th.) (Rohlösung)

Die Rohlösung enthielt zu 29,4% das E-Isomere und zu 70,6% das Z-Isomere. Ein Teil der Lösung wurde durch PGC getrennt.

PGC: 3,0m 20%ige Apiezon 150°C

Retentionszeiten: I. 80min E-Isomeres

II. 100min Z-Isomeres

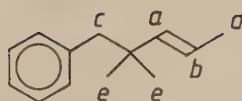
zu I.:

AGC: 37m OV17 140°C 11,8min

IR (CDCl_3):

3080, 3040, 3020, 2980, 2940, 2880, 1640, 1610, 1500, 1460, 1370, 1270, 1190, 1080, 970

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,05-7,25	5	k		aromat.
5,45	1	dquart	ab;ad 16/1,5	a
5,2	1	dquart	ab;bd 16/6,5	b
2,55	2	s		c
1,65	3	dd	bd;ad 6,5/1,5	d
0,95	6	s		e

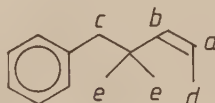
zu II.:

AGC: 37m OV17 140°C 13,1min

IR (CDCl_3):

3080, 3040, 3020, 2980, 2940, 2880, 1640, 1610, 1500, 1460, 1370, 1270, 1190, 1080, 970

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,25	5	k		aromat.
5,35	1	dquart	ab;ad 12/7	a
5,25	1	dquart	ab;bd 12/1,5	b
2,65	2	s		c
1,62	3	dd	ad;bd 7/1,5	d
1,1	6	s		e

Elementaranalyse: $C_{13}H_{18}$ ($M=174,28g/mol$)

	ber.:	gef.:
%C:	89,59	89,48
%H:	10,41	10,33

5.4.3.7 (E)-5-Phenyl-5-methoxy-4,4-dimethyl-2-penten (66)

a) (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-ol (65)

Eine Lösung von 0,6g (3,2mmol) (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-ol in 5ml Methanol wurde zum Sieden erhitzt. Hierzu gab man 0,25g (6,6mmol) $NaBH_4$ und kühlte die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur. Nach 4 stündigen Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf Eiswasser gegeben, mit n-Pentan extrahiert und über $MgSO_4$ getrocknet.

Die Rohlösung bestand aus einem 1:1 Gemisch von Alkohol und nicht umgesetztem Keton. Auch eine weitere Reduktion mit $LiAlH_4$ führte zu dem gleichen Produktgemisch. Die Produkte wurden durch HPLC getrennt.

HPLC: n-Hexan/Ether = 95:5 ; 6ml/min

Retentionszeiten: I. 25min Alkohol

II. 45min Keton

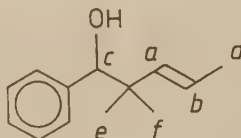
zu I.:

AGC: 20m OV17 150°C 7,4min

IR ($CDCl_3$):

3550, 3080, 3040, 2960, 2940, 2920, 1610, 1450, 1420, 1365, 1250, 1180, 1040, 1020, 980, 880, 800

1H -NMR (80MHz, $CDCl_3$):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,3	5	s		aromat.
5,3-5,6	2	m		a,b
4,4	1	d	3	c
1,7	3	d	bd 7	d
0,95	3	s		e
0,9	3	s		f

Elementaranalyse: $C_{13}H_{18}O$ (M=190,29g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	82,06	82,05
%H:	9,53	9,52

b) (E)-5-Phenyl-5-methoxy-4,4-dimethyl-2-penten

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.5.

Ansatz: 0,2g (1,05mmol) (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-2-penten

0,05g (2,1mmol) NaH

0,6g (4mmol) CH_3I

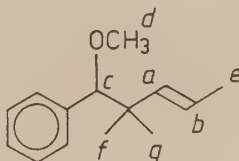
Ausbeute: 0,2g (93,2% d.Th.) (nach Kurzwegdestillation)

AGC: 37m OV17 140°C 14,5min

IR ($CDCl_3$):

3020, 2970, 2920, 1420, 1360, 1230, 1090, 970, 910, 800

1H -NMR (80MHz, $CDCl_3$):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,35	5	k		aromat.
5,0-5,7	2	m		a,b
3,8	1	s		c
3,15	3	s		d
1,65	3	d	be 6	e
0,95	3	s		f
0,9	3	s		g

Elementaranalyse: $C_{14}H_{20}O$ (M=204,31g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	82,30	82,38
%H:	9,87	9,80

5.5 (Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-pentenyliden

5.5.1 Synthese

5.5.1.1 Photochemische Isomerisierung von (E)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on

Es wurden jeweils Proben von 100mg Keton in 5ml n-Pentan direkt und sensibilisiert ($C_{\text{Sens}}=0,2\text{mol/l}$) belichtet (Dauer: 3,5 Stunden). Während bei der direkten Belichtung nur das E-Isomere zurückgewonnen werden konnte, führte die sensibilisierte Photolyse lediglich zu polymeren Produkten.

5.5.1.2 Allylacetophenon (109)⁷¹⁾

Zu einer Lösung von Vinylmagnesiumbromid, die aus 8,0g (0,3mol) Magnesium in 150ml abs. THF und 32,0g (0,3mol) Vinylbromid in 100ml abs. THF hergestellt worden war, wurde eine Lösung von 12,0g (0,1mol) Benzoesäure in 40ml abs. THF bei Raumtemperatur getropft. Man rührte die Reaktionslösung 4 Stunden bei Raumtemperatur und arbeitete mit wässriger Ammoniumchloridlösung auf.

Die Mischung wurde mit Ether extrahiert, die organische Phase über MgSO_4 getrocknet und nach Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 11,6g (72,5% d.Th.)

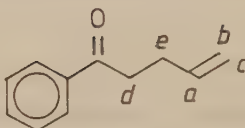
Sdp.: 120°C/15Torr (Lit.: 110°C/9Torr)¹³³⁾

AGC: 20m OV17 150°C 6,9min

IR (CDCl_3):

3100, 3050, 3020, 3000, 2940, 1690, 1650, 1610, 1590, 1450, 1425, 1370, 1270, 1220, 1190, 1000, 900

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,8-8,0	2	k		aromat.
7,3-7,6	3	k		"
5,5-6,15	1	m		a
4,8-5,2	2	m		b, c
3,05	2	t	de 7	d
2,3-2,7	2	m		e

5.5.1.3 Versuch der Isomerisierung von Allylacetophenon⁵⁸⁾

Zu einer Lösung von 5,0g (31,2mmol) Allylacetophenon in 50ml abs. THF wurden bei 0°C unter Stickstoffatmosphäre 12,0g Kaliumhydrid (20%ige Dispersion) gegeben und die Reaktionslösung auf -78°C abgekühlt. Hierzu tropfte man 30ml einer 1,3M sek.BuLi-Lösung und 10ml Tetramethylethylendiamin. Die rotviolette Färbung der Reaktionslösung ließ auf die Bildung eines Dianions schließen. Man erwärmte die Reaktionsmischung langsam auf 0°C und tropfte eine Mischung von 0,6ml Wasser und 5,6g (31,2mmol) HMPT in 10ml THF zu. Nun erwärmte man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur und rührte 16 Stunden weiter.

Man extrahierte mit Ether, wusch mit Wasser und trocknete die organische Phase über MgSO_4 . Ein Teil der Rohlösung wurde durch HPLC gereinigt (n-Hexan/Ether = 95:5 ; 6ml/min). Laut AGC und $^1\text{H-NMR}$ handelte es sich bei dem Produkt aber um (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on (siehe 5.4.1.2). Das Z-Isomere konnte durch diese Reaktion nicht hergestellt werden.

5.5.1.4 1-Brom-2-butin⁶⁰⁾

Zu 14,0g (0,2mol) 2-Butin-1-ol, 6ml Pyridin und 100ml absolutem Ether, vorgelegt in einem 250ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Blasenprüfer sowie einem Innenthermometer, gab man bei 0°C langsam 20,0g (72mmol) Phosphortribromid in 20ml abs. Ether, so daß die Temperatur im Kolben unter 5°C blieb (Dauer: 3 Stunden). Danach rührte man bei 0-5°C noch eine Stunde, dekantierte die Etherphase ab und wusch den Rückstand 3 mal mit je 30ml Ether. Die Etherlösungen wurden über MgSO₄ (+ Spatelspitze NaHCO₃) getrocknet, der Ether bei 50°C Badtemperatur abdestilliert und der Rückstand bei vermindertem Druck destilliert.

Ausbeute: 14,9g (55,6% d.Th.)

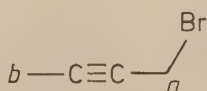
Sdp.: 55°C/52Torr (Lit.: 35°C/20mm)⁶⁰⁾

AGC: 96m OV101 120°C 17,1min

IR (CDCl₃):

3010, 2980, 2940, 2870, 2260, 1440, 1220, 1170, 1080, 1040, 830

¹H-NMR (60MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
3,85	2	quart	ab 2,5	a
1,87	3	t	ab 2,5	b

Analog wurden 7 weitere Ansätze durchgeführt.

Gesamtausbeute: 119,2g

5.5.1.5 1-Phenyl-1,3-dithian⁵⁹⁾

Zu einer Lösung von 25,0g (0,24mol) Benzaldehyd in 600ml CCl₄ gab man bei 20°C 25ml 1,3-Dimercaptopropan und rührte eine Stunde bei 20°C. Darauf kühlte man in einem Eisbad ab und fügte unter heftigem Rühren 12ml Bortrifluorid-etherat auf einmal zu. Man ließ 15 Stunden im Kühlschrank stehen, extrahierte die kalte Lösung mehrmals mit gekühlter 7%iger KOH-Lösung, wusch mit Wasser und trocknete über Kaliumcarbonat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels saugte man die entstandenen Kristalle ab und kristallisierte aus Methanol um.

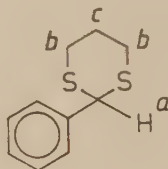
Ausbeute: 38,4g (81,6% d.Th.)

Smp.: 70°C (Lit.: 71°C)⁵⁹⁾

IR (CDCl₃):

3080, 3040, 2960, 2920, 1460, 1430, 1290, 1180, 1080, 1040

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
7,2-7,6	5	k	aromat.
5,15	1	s	a
2,7-3,3	4	m	b
1,7-2,3	2	m	c

Analog wurden 4 weitere Ansätze durchgeführt.

Gesamtausbeute: 189,5g

5.5.1.6 1-Phenyl-1(2-butylnyl)-1,3-dithian (100) ⁶¹⁾

32,8g (0,17mol) Phenyl-1,3-dithian in 400ml abs. THF wurden auf -78°C gekühlt und 105ml einer 1,6M n-BuLi-Lösung (0,17mol) innerhalb von 1 Stunde unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Man ließ die Reaktionslösung 6 Stunden bei -78°C iterrühren, fügte dann 22,3g (0,17mol) 1-Brom-2-butin auf einmal zu und erwärmte langsam auf Raumtemperatur. Die Lösung wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur unter Stickstoff weitergerührt.

Man goß die Reaktionsmischung auf Eiswasser, extrahierte mit Ether, wusch mit viel Wasser und trocknete über MgSO_4 . Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man ein gelbes Öl, das in heißem Methanol gelöst wurde und nach Abkühlen im Tieftemperaturschrank weiße Kristalle lieferte.

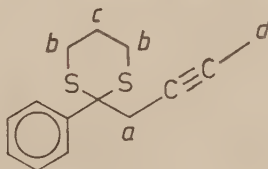
Ausbeute: 30,6g (72,6% d.Th.)

Smp.: 68°C (Lit.: $68-69^{\circ}\text{C}$)⁶¹⁾

IR (CDCl_3):

3080, 2970, 2920, 2880, 2850, 1450, 1430, 1315, 1290, 1255, 1040

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,85-8,0	2	k		aromat.
7,2-7,5	3	k		"
2,85	2	quart	ad 2,5	a
2,6-2,8	4	m		b
1,8-2,1	2	m		c
1,7	3	t	ad 2,5	d

Analog wurden 4 weitere Ansätze durchgeführt.

Gesamtausbeute: 153,0g

5.5.1.7 1-Phenyl-3-pentin-1-on (101)⁶¹⁾

Zu einer Lösung von 29,5g N-Chlorsuccinimid und 41,8g Silbernitrat in 850ml einer 80:20 Mischung von Acetonitril/Wasser wurden 13,7g (55,2mmol) 1-Phenyl-1(2-butinyl)-1,3-dithian in 40ml Acetonitril getropft. Es bildete sich ein weißer Niederschlag und die Lösung färbte sich gelb. Man ließ 1 Stunde bei Raumtemperatur weiterrühren und tropfte dann jeweils 35ml gesättigte Natriumsulfit-Lösung, Natriumcarbonat-Lösung und gesättigte Kochsalz-Lösung in 1 Minuten-Intervallen zu. Nach Abfiltrieren wurde das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit Ether extrahiert und die organische Phase nach Waschen mit Wasser über $MgSO_4$ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 2,1g (24,1% d.Th.)

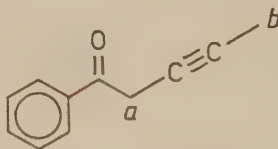
Sdp.: 80°C/0,1Torr (Lit.: 70-71°C/0,04mm)⁶¹⁾

AGC: 20m OV17 150°C 10,3min

IR ($CDCl_3$):

3070, 2980, 2930, 2880, 1675, 1600, 1440, 1340, 1275, 1220, 1180, 1100, 1040, 1020, 980

¹H-NMR (80MHz, $CDCl_3$):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,8-8,1	2	k		aromat.
7,3-7,6	3	k		"
3,8	2	quart	ab 2,5	a
1,8	3	t	ab 2,5	b

Analog wurden 10 weitere Ansätze durchgeführt.

Gesamtausbeute: 23,1g

5.5.1.8 (Z)-1-Phenyl-3-penten-1-on (102) ⁶¹⁾

In einem 250ml Spitzkolben mit Magnetrührstab und Gaseinleitungskapillare wurden 4,2g (26,6mmol) 1-Phenyl-3-pentin-1-on in 100ml abs. Essigsäureethylester gelöst und mit 0,85g Lindlar-Katalysator (5% Pd auf CaCO_3 ; mit Pb vergiftet) versetzt. Durch die Lösung ließ man unter Rühren einen schwachen Wasserstoffstrom perlen. Der Umsatz wurde alle 30 Minuten mittels AGC kontrolliert.

AGC: 20m OV17 150°C	7,0min	1-Phenylpentanon
	7,4min	(Z)-Alkenon
	10,3min	Alkinon

Nach 3 Stunden wurde die Hydrierung bei 90% Umsatz abgebrochen, da längere Hydrierungen zur Bildung von 1-Phenylpentanon führten. Es wurde filtriert und einrotiert. Der Rückstand wurde durch LPLC getrennt.

LPLC: n-Hexan/Ether = 9:1 ; 10ml/min

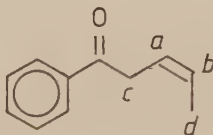
Retentionszeiten:	I. 15min	(Z)-Alkenon
	II. 20min	Alkinon

zu I.:

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 2980, 2940, 1670, 1600, 1550, 1450, 1360, 1280, 1230, 1190, 1080, 1030

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,9-8,0	2	k		aromat.
7,4-7,6	3	k		"
5,65-5,75	2	m		a,b
3,7-3,8	2	m		c
1,65	3	dd	bd;ad 6/0,5	d

Auch hier wurde, wie bei dem E-Isomeren, eine Doppelentkoppelung der aliphatischen Protonen durchgeführt. Diese führte zu einem im Fuß verbreiterten Singulett, weil die olefinischen Protonen hier fast isochron sind.¹³²⁾ Eine Kopplungskonstante konnte demnach, entgegen den Untersuchungen von Seebach bei der Isomerisierung des Allylacetophenons⁵⁸⁾, für die olefinischen Protonen des Z-Isomeren nicht bestimmt werden.

Analog wurden 4 weitere Hydrierungen durchgeführt.

Gesamtausbeute: 17,5g

5.5.1.9 (Z)-1-Phenyl-2-methyl-3-penten-1-on (103)

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 4.4.1.3

Ansatz: 3,55g (35mmol) Diisopropylamin

6,25g (35mmol) HMPT

21,8ml einer 1,6M n-BuLi-Lösung

4,0g (25mmol) (Z)-1-Phenyl-3-penten-1-on

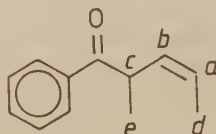
Ausbeute: 3,0g (69,0% d.Th.) (Rohlösung)

AGC: 20m OV17 150°C 7,5min

IR (CDCl₃):

3080, 3040, 2995, 2940, 2890, 1690, 1600, 1590, 1450, 1375, 1340, 1270, 1260, 1220, 1190, 1100, 980, 800

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,9-8,0	2	k		aromat.
7,5-7,6	1	k		"
7,4-7,5	2	k		"
5,55	1	dquartd	ab;ad;ac 11/6,5/0,5	a
5,5	1	ddquart	ab;bc;bd 11/9/1,5	b
4,4	1	dquart	bc;ce 9/7	c
1,75	3	dd	ad;bd 6,5/1,5	d
1,25	3	d	ce 7	e

5.5.1.10 (Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on (104)

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 4.4.1.3

Ansatz: 3,55g (35mmol) Diisopropylamin
6,25g (35mmol) HMPT
21,8ml einer 1,6M n-BuLi-Lösung
3,0g (18,8mmol) (Z)-1-Phenyl-2-methyl-
3-penten-1-on

Die Rohlösung enthielt laut AGC ein 1:1-Gemisch von (104) und (103). Das Verhältnis änderte sich auch bei einem weiteren Ansatz mit dem Gemisch nicht. Die Ketone wurden durch HPLC getrennt.

HPLC: Methanol/Wasser = 8:2 ; 5ml/min

Retentionszeiten: I. 15min (103)

II. 18min (104)

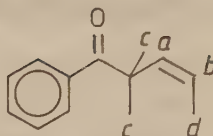
zu II.: Ausbeute: 1,2g

AGC: 20m OV17 150°C 7,6min

IR (CDCl₃):

3080, 3020, 2980, 2940, 2890, 1680, 1600, 1580, 1450, 1370,
1270, 1230, 1180, 1150, 1100, 1020, 850

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
8,0-8,1	2	k		aromat.
7,4-7,5	1	k		"
7,3-7,4	2	k		"
5,8	1	dquart	ab;ad 11/1,5	a
5,45	1	dquart	ab;bd 11/7	b
1,4	6	s		c
1,35	3	dd	bd;ad 7/1,5	d

5.5.1.11 (Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on- tosylhydrazon (105)

a) Beim Versuch der Darstellung nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.3 konnte kein Tosylhydrazon isoliert werden.

Die folgenden Ansätze führten ebenfalls nicht zur Bildung des Tosylhydrazons:

b) 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur

c) 2 Stunden Erhitzen unter Rückfluß (Lösung färbte sich schwarz)

d) 24 Stunden Rühren in methanolischer HCl

e) 0,8g (4,3mmol) Keton und 0,8g (4,4mmol) Tosylhydrazid wurden in 10ml einer methanolischen HCl-Lösung 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung färbte sich dunkelbraun. Nach Abkühlen wurde die Reaktionsmischung in Ether aufgenommen, mit viel Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Die Rohlösung wurde durch HPLC aufgetrennt.

HPLC: Methanol/Wasser = 8:2 ; 5ml/min

Retentionszeiten: I. 18min Keton

II. 24min

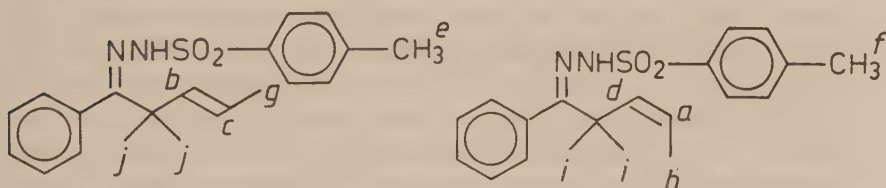
Bei der Fraktion II handelte es sich laut $^1\text{H-NMR}$ um ein Gemisch von (E)- und (Z)-1-Phenyl-2,2-dimethyl-3-penten-1-on-tosylhydrazon. Das Verhältnis von (E)/(Z) betrug 1,1:1.

Ausbeute: 15,0mg

IR (CDCl_3):

3290, 3040, 2980, 2940, 2890, 1600, 1450, 1340, 1315, 1190, 1170, 1090, 1050, 980

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
6,7-7,8	18	k		aromat.
5,35	1	dquart	ad;ah 11/7	a
5,25	1	dquart	bc;bg 16/1	b
5,15	1	dquart	bc;cg 16/6	c
5,1	1	dquart	ad;dh 11/1,5	d
2,4	3	s		e
2,38	3	s		f
1,5	3	dd	cg;bg 6/1	g
1,25	3	dd	ah;dh 7/1,5	h
1,2	6	s		i
1,1	6	s		j

5.5.1.12. Darstellung der Na-Salze (62) und (106)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.4.

Ansatz: 15,0mg Tosylhydrazongemisch

1,5mg NaH

Ausbeute: 13,4mg

5.5.2 Photolysen

a) Das Gemisch der Na-Salze (62) und (106) (13,4mg) wurde 30 Minuten in Diglyme belichtet. Parallel dazu wurden 15,3mg reines Na-Salz (62) in Diglyme 30 Minuten photolysiert.

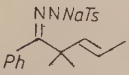
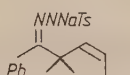
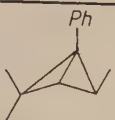
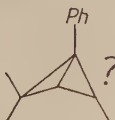
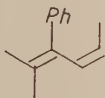
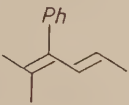
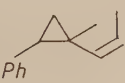
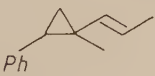
Laut AGC waren bei der Belichtung des Gemisches 4 Produkte entstanden, die bei der Photolyse des reinen Na-Salzes (62) nicht auftraten, und somit wahrscheinlich aus dem Na-Salz (106) gebildet wurden. Bei den beiden Hauptprodukten handelte es sich um das Dien (83) und möglicherweise um den endo-Bicyclus (90), der jedoch zur Charakterisierung nicht abgetrennt oder als Vergleich synthetisiert werden konnte. Dieses Produkt war sehr instabil und konnte nach 2 stündigem Stehenlassen der Photolyselösung im AGC nicht mehr nachgewiesen werden.

Retentionszeiten des möglichen endo-Bicyclus (90):

37m OV17 140°C 12,1min

28,5m Marlophen 140°C 7,4min

Bei der Photolyse des Gemisches der Na-Salze (62) und (106) entstanden die folgenden Produkte:

		
 <u>89</u>	45,5	-
 <u>90</u>	-	50,6
 <u>83</u>	-	40,7
 <u>80</u>	50,9	-
 <u>73</u>	-	5,5
 <u>74</u>	2,2	-
 <u>76</u>	-	3,2
 <u>75</u>	1,4	-

b) Produktphotolyse:

Eine Probe von 25,4mg (Z)-5-Methyl-4-phenyl-2,4-hexadien (83) in 3ml Diglyme wurde eine Stunde belichtet. Die Bildung des Bicyclus (90) kann nicht beobachtet werden.

5.6 1-Phenyl-3-butenyliden

5.6.1 Synthese

5.6.1.1 1-Phenyl-3-buten-1-on (114)⁶⁷⁾

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 5.4.1.2

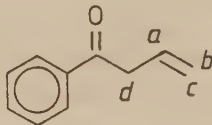
Ansatz: 3,7g (0,15mol) Mg-Späne
 10,55g (0,14mol) Allylchlorid
 12,0g (0,12mol) Benzonitril
 Ausbeute: 7,5g (42,5% d.Th.)
 Sdp.: 50°C/0,01Torr (Lit.: 100-102°C/5Torr)⁶⁷⁾

AGC: 20m OV17 120°C 8,0min

IR (Film):

3060, 3020, 2950, 1670, 1590, 1570, 1450, 1390, 1330, 1260,
 1210, 1000, 915, 790, 750, 685

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,8-8,05	2	k		aromat.
7,3-7,6	3	k		"
5,85-6,35	1	m		a
5,05-5,35	2	m		b,c
3,75	2	dt	ad;bd 7/1	d

5.6.1.2 1-Phenyl-3-buten-1-on-tosylhydrazon (115)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.3.

Ansatz: 4,0g (27,4mmol) 1-Phenyl-3-buten-1-on

5,3g (28,6mmol) Tosylhydrazid

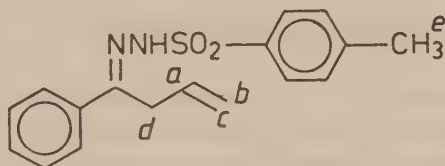
Ausbeute: 7,8g (90,5% d.Th.)

Smp.: 90-91°C

IR (KBr):

3200, 3060, 3040, 2980, 2920, 1630, 1595, 1490, 1440, 1380,
1350, 1315, 1185, 1170, 1060, 980, 950, 915, 880, 800, 780,
755, 690, 670

¹H-NMR (80MHz, C₆D₆):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
6,8-8,3	9	k		aromat.
5,4	1	ddt	ac;ab;ad 16,5/10/5	a
4,6-4,9	2	m		b,c
2,9	2	dt	ad;bd 5/1,7	d
1,9	3	s		e

Elementaranalyse: C₁₇H₁₈N₂O₂S (M=314,4g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	64,95	65,04
%H:	5,77	5,77
%N:	8,91	8,91

5.6.1.3 1-Phenyl-3-buten-1-on-tosylhydrazon-natriumsalz
(116)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.4.

Ansatz: 2,0g (6,4mmol) Tosylhydrazon
 0,2g (6,6mmol) NaH
Ausbeute: 1,8g (81,1% d.Th.)

5.6.2 Photolysen und Pyrolysen

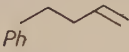
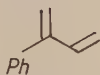
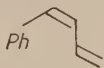
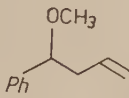
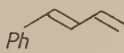
a) Anhand der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.1 wurde das Natriumsalz (116) in Diglyme und das Tosylhydrazon (115) in 0,2M Natriummethanolat-Lösung sensibilisiert und direkt belichtet.

Konzentrationen und Belichtungsdauer wurden analog 5.3.2 gewählt.

Es wurden bei den Belichtungen in NaOMe/MeOH nicht nur die Sensibilisatorkonzentrationen variiert (0,1M; 0,2M; 0,4M; 0,8M), sondern auch die Natriummethanolat-Konzentration (0,1M; 0,2M; 0,5M; 1,0M).

Die Absolutausbeuten lagen zwischen 10,2% und 32,4% bei den sensibilisierten Belichtungen und zwischen 65,8% und 70,4% bei den direkten Photolysen.

Als Standard zur Ausbeutenbestimmung diente 1-Phenyl-2-buten. Die AGC-Retentionszeiten der entstehenden Produkte sind im folgenden aufgeführt.

Produkt	t_R /min 60m Marlophen 130°C
 <u>123</u>	6,6
 <u>122</u>	6,8
 <u>127</u>	9,7
 <u>125</u>	10,2
 <u>126</u>	13,7

(E)- und (Z)-1-Phenyl-1,3-butadien ⁶⁹⁾ konnten aus einer präparativen Photolyse mittels HPLC abgetrennt werden. Alle anderen Produkte wurden synthetisiert.

Ansatz: 300mg (0,8mmol) Natriumsalz in 10ml Diglyme

Dauer: 1,5 Stunden

Ausbeute: 76,9mg (66,3% d.Th.)

HPLC: NO₂-Säule ; n-Hexan ; 5ml/min

Retentionszeiten: I. 14,5min (Z)-1-Phenyl-1,3-butadien

II. 15,5min (E)-1-Phenyl-1,3-butadien

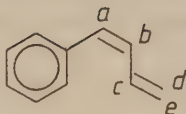
zu I.:

AGC: 60m Marlophen 130°C 9,7min

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 2980, 1660, 1600, 1550, 1500, 1425, 1350, 1230, 1100, 1000

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
7,2-7,4	5	k	aromat.
6,5-7,0	1	m	a
6,1-6,4	2	m	b,c
5,1-5,5	2	m	d,e

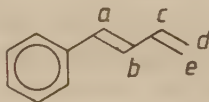
zu II.

AGC: 60m Marlophen 130°C 13,7min

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 2950, 1590, 1480, 1435, 1350, 1250, 1220, 1020, 960, 800, 770

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
7,2-7,45	5	k	aromat.
6,3-6,8	3	m	a,b,c
5,1-5,45	2	m	d,e

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden durch Vergleich mit den Spektren, die in der Literatur beschrieben sind,⁶⁹⁾ dem jeweiligen Isomeren zugeordnet.

b) Einfluß der Belichtungsdauer:

Diglyme	<u>123</u>	<u>122</u>	<u>127</u>	<u>126</u>
10min	-	15,9	19,6	64,5
30min	-	16,6	21,7	61,7
60min	-	16,0	25,0	59,0
90min	-	17,0	28,4	54,6
120min	-	17,1	33,2	49,7

Diglyme +0,4M Sens.	<u>123</u>	<u>122</u>	<u>127</u>	<u>126</u>
30min	8,7	14,0	18,1	59,2
60min	22,1	13,5	17,2	47,2
90min	64,7	2,3	4,8	28,2

0,2M NaOMeOH/ MeOH	<u>123</u>	<u>122</u>	<u>127</u>	<u>125</u>	<u>126</u>
30min	0,8	12,5	20,6	19,7	46,4
60min	0,8	12,3	23,3	22,0	41,6
90min	0,8	12,2	26,5	23,7	36,8
120min	0,9	12,0	29,3	23,8	34,0

c) Produktphotolyse:

Es wurde 10,2mg (E)-1-Phenyl-1,3-butadien in Diglyme eine Stunde belichtet. Dabei konnte die Bildung des Z-Isomeren (127) beobachtet werden. 1-Phenyl-bicyclo[1.1.0]butan (128) wurde nicht gefunden.

d) Photolyse durch eine 0,1M NaNO_2 -Filterlösung:

Um eine trans-cis-Isomerisierung des (E)-1-Phenyl-1,3-buta-diens zu vermeiden, wurde eine Photolyse in Diglyme durch eine 0,1M NaNO_2 -Filterlösung durchgeführt.

Diglyme/ Filterlsg.	<u>122</u>	<u>127</u>	<u>126</u>
10min	20,0	15,2	64,8
20min	18,1	15,7	66,2
30min	20,3	16,2	63,5
40min	18,8	17,3	63,9
50min	19,3	18,2	62,5
60min	20,6	18,1	61,3

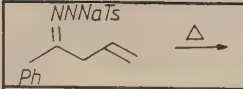
Nach 40 Minuten wurde ein Teil der Probe mit methanolischer HCl versetzt, um aus dem Methylether-Anteil den Anteil noch nicht umgesetzter Diazoverbindung zu bestimmen. Nach Aufarbeitung dieser Probe wurde 16,1% Methylether (125) gefunden.

e) Zwei Proben von jeweils 31,4mg Tosylhydrazon (115) in 1ml 0,2M Natriummethanolat-Lösung wurden nach 20minütiger direkter und sensibilisierter ($c_{\text{Sens}} = 0,4\text{mol/l}$) Photolyse mehrere Tage im Dunkeln stengelassen, um die Zunahme des relativen Methyletheranteils zu verfolgen.

	$h\nu$	im Dunkeln		
	20min	18h	42h	66h
direkte Phot.	10,4	22,3	33,3	39,9
sensib. Phot.	40,9	45,8	47,2	50,7

f) Pyrolyse des Natriumsalzes (116):

Analog der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.5.2 wurden 0,2g (0,6mmol) Na-Salz (116) pyrolysiert ($T=280^\circ\text{C}$). Die Produktausbeute betrug 69,5%.

	<u>122</u>	<u>127</u>	<u>126</u>
	37,5	12,5	50,0

5.6.3 Synthesen der Vergleichssubstanzen

5.6.3.1 2-Phenyl-1,3-butadien (122)

a) 1,1-Dichlor-2-phenyl-cyclopropan⁶⁸⁾

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 5.4.3.5.b).

Ansatz: 57ml (0,5mol) Styrol
 50ml Chloroform
 2,0g TEBA
 25ml Methylenchlorid
 77g NaOH in 77ml Wasser

Ausbeute: 72,4g (77,8% d.Th.)

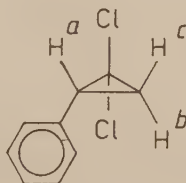
Sdp.: 118°C/20Torr (Lit.: 118-120°C/16mm)⁶⁸⁾

AGC: 20m OV17 120°C 10,2min

IR (Film):

3080, 3060, 3020, 1600, 1490, 1450, 1420, 1220, 1110, 1080,
 1040, 950, 925, 770, 750, 730, 690

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,4	5	k		aromat.
2,95	1	dd	ac;ab 10/9	a
2,0	1	d	ab 9	b
1,9	1	d	ac 10	c

b) Atropaldehyddiethylacetal⁶⁸⁾

Eine Mischung von 56,1g (0,3mol) 1,1-Dichlor-2-phenyl-cyclopropan, 48,0g (1,2mol) NaOH und 480ml Ethanol wurden 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Nach Abkühlen gab man 600ml Wasser zu und extrahierte die Mischung 6mal mit je 50ml Petrolether. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet, eingengt und das Acetal über eine 30cm-Vigreux-Kolonne destilliert.

Ausbeute: 41,1g (66,5% d.Th.)

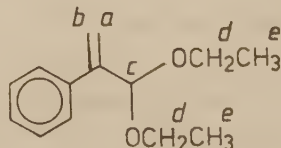
Sdp.: $60^{\circ}C/0,05Torr$ (Lit.: $70^{\circ}C/0,5mm$)⁶⁸⁾

AGC: 20m OV17 $120^{\circ}C$ 15,3min

IR (Film):

3080, 3040, 3020, 2980, 2880, 1490, 1440, 1370, 1120, 1050, 910, 770, 690

1H -NMR (80MHz, $CDCl_3$):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,35-7,55	2	k		aromat.
7,1-7,3	3	k		"
5,5	2	d	ab 0,5	a,b
5,2	1	s		c
3,55	4	quart	de 7	d
1,15	6	t	de 7	e

c) Atropaldehyd⁶⁸⁾

15,0g (72,8mmol) Atropaldehyddiethylacetal wurde in einem 100ml Dreihalskolben, der mit einem Innenthermometer versehen war, vorgelegt und auf 4°C gekühlt. Hierzu gab man unter heftigem Rühren eine gekühlte Mischung von 15ml Ameisensäure und 4ml Wasser. Die Temperatur fiel auf ungefähr -4°C. Die Reaktionslösung wurde 1 Minute weitergerührt und 15ml Petrolether und 25ml Wasser zugegeben.

Die organische Phase wurde abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 15ml Petrolether extrahiert. Man trocknete die vereinigten organischen Phasen über MgSO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde das Rohprodukt in wenig Petrolether/Ether aufgenommen und die Lösung auf -50°C gekühlt. Nach 15 Minuten trennte man die farblosen Kristalle ab und wusch mit wenig gekühltem Petrolether. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur verflüssigte sich der Aldehyd.

Ausbeute: 7,7g (80,1% d.Th.)

Smp.: 38°C (Lit.: 38-40°C)⁶⁸⁾

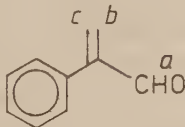
AGC: 20m OV17 120°C 6,8min

IR (Film):

3080, 3040, 3020, 2980, 2800, 1690, 1600, 1490, 1440, 1300, 1210, 1180, 1150, 1110, 1040, 930, 770, 730, 690

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
9,8	1	s	a
7,1-7,5	5	k	aromat.
6,55	1	s	b
6,1	1	s	c



d) 2-Phenyl-1,3-butadien⁶⁹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.4.

Ansatz: 1,0g (7,6mmol) Atropaldehyd
 5,5g (15,2mmol) $\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}$
 0,6g (15,2mmol) NaNH_2
 Ausbeute: 0,8g (91,1% d.Th.) (Rohlösung)

Ein Teil der Rohlösung wurde durch PGC gereinigt.

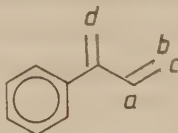
PGC: 1,0m DC200 100°C 15,0min

AGC: 60m Marlophen 130°C 6,8min

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 3020, 2975, 1590, 1490, 1440, 1410, 1355, 1320,
 1260, 1220, 1070, 1025, 990, 810

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,35	5	s		aromat.
6,65	1	ddt	ab;ac;ad 18/10,5/0,1	a
5,0-5,35	4	m		b,c,d

5.6.3.2 4-Phenyl-1-buten (123) ⁷⁰⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.6.

Ansatz: 3,2g (0,13mol) Mg-Späne
 16,7g (0,11mol) Benzylchlorid
 dazu 8,6g (0,11mol) Allylchlorid
 Ausbeute: 10,4g (68,9% d.Th.) (Rohlösung)

Ein Teil der Rohlösung wurde durch PGC gereinigt.

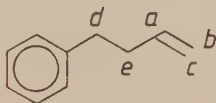
PGC: 1,0m DC200 100°C 15,0min

AGC: 60m Marlophen 130°C 6,6min

IR (CDCl₃):

3060, 3020, 2940, 2920, 2840, 1630, 1600, 1490, 1440, 1330, 1180, 1060, 1025, 980, 870

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,4	5	k		aromat.
5,9	1	ddt	ac;ab;ae 16,5/10/6,5	a
4,9-5,2	2	m		b,c
2,65-2,9	2	m		d
2,2-2,5	2	m		e

5.6.3.3 4-Phenyl-4-methoxy-1-buten (125)⁷²⁾

a) 1-Phenyl-3-buten-1-ol⁷¹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.6.

Ansatz: 3,7g (0,15mol) Mg-Späne

10,55g (0,14mol) Allylchlorid

12,7g (0,12mol) Benzaldehyd

Ausbeute: 8,6g (48,6% d.Th.)

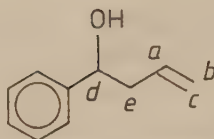
Sdp.: 84°C/2Torr (Lit.: 71°C/0,75mm)⁷¹⁾

AGC: 20m OV17 120°C 6,5min

IR (Film):

3320, 3050, 3020, 2960, 2900, 1630, 1590, 1490, 1450, 1305, 1200, 1040, 1000, 910, 865, 820, 750, 695

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,4	5	k		aromat.
5,6-6,1	1	m		a
5,0-5,3	2	m		b,c
4,7	1	t	de 5,5	d
2,4-2,6	2	m		e

b) 4-Phenyl-4-methoxy-1-buten⁷²⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.5.

Ansatz: 1,5g (10mmol) 1-Phenyl-3-buten-1-ol

0,6g (15mmol) NaH

2,9g (20mmol) CH_3I

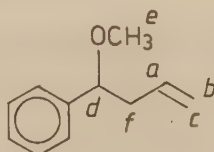
Ausbeute: 1,4g (86,4% d.Th.) (nach Kurzwegdestillation)

AGC: 60m Marlophen 130°C 10,2min

IR (Film):

3060, 3020, 2975, 2920, 2815, 1635, 1490, 1450, 1350, 1300, 1230, 1195, 1090, 970, 910, 850, 755, 700

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,3	5	s		aromat.
5,8	1	ddt	ac;ab;af 16,5/10/6,5	a
4,9-5,2	2	m		b,c
4,2	1	t	df 6,5	d
3,25	3	s		e
2,4-2,7	2	m		f

5.7. (E)-1-Phenyl-3-pentenyliden

5.7.1 Synthese

5.7.1.1 (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on-tosylhydrazon (136)⁶¹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.3.

Ansatz: 8,0g (50mmol) (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on
(5.4.1.2)

9,25g (50mmol) Tosylhydrazid

Ausbeute: 7,0g (42,5% d.Th.)

Es wurde ein 2:1 Gemisch von (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on-tosylhydrazon und (E)-1-Phenyl-2-penten-1-on-tosylhydrazon erhalten (laut $^1\text{H-NMR}$). Die beiden Tosylhydrazone wurden durch HPLC getrennt.

HPLC: Methanol/Wasser = 75:25 ; 5ml/min

Retentionszeiten: I. 13min (E)-1-Phenyl-2-penten-1-on-tos.

II. 17min (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on-tos.

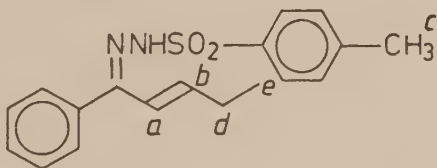
zu I.:

Smp.: 124-125°C

IR (CDCl_3):

3280, 3060, 3020, 2980, 2920, 2880, 1590, 1350, 1220, 1160,
1040, 1020, 870, 810

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
6,9-8,0	9	k		aromat.
6,4	1	dt	ab;ad 16/1	a
5,6	1	dt	ab;bd 16/7	b
2,45	3	s		c
1,9-2,3	2	m		d
1,0	3	t	de 7	e

zu II.:

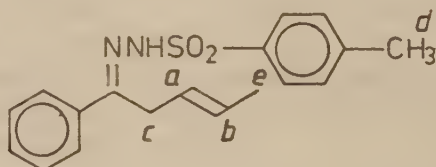
Ausbeute: 4,2g

Smp.: 128°C (Lit.: 128-129°C)⁶¹⁾

IR (KBr):

3250, 3080, 3060, 2980, 2960, 2940, 2900, 2880, 1930, 1610,
1580, 1500, 1480, 1455, 1400, 1350, 1300, 1200, 1180, 1080,
1015, 1000, 975, 930, 830, 780, 750, 700, 680

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,9	9	k		aromat.
5,4	1	dtquart	ab;ac;ae 16/5/1,5	a
5,15	1	dquartt	ab;be;bc 16/6,5/1,5	b
3,2-3,3	2	m		c
2,35	3	s		d
1,5	3	dd	be;ae 6,5/1,5	e

Elementaranalyse: $C_{18}H_{20}N_2O_2S$ (M=328,22g/mol)

ber.:	gef.:
%C: 65,81	65,88
%H: 6,14	6,21
%N: 8,53	8,50

5.7.1.2 (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on-tosylhydrazon-natrium- salz (137)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.4.

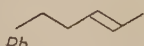
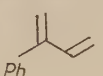
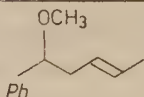
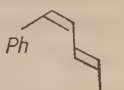
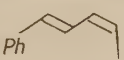
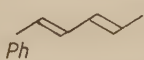
Ansatz: 1,5g (4,6mmol) Tosylhydrazon (136)
0,15g (4,9mmol) NaH
Ausbeute: 1,45g (90,1% d.Th.)

5.7.2 Photolysen und Pyrolysen

a) Die Photolysen wurden, wie unter 5.6.2.a) beschrieben, durchgeführt.

Die Absolutausbeuten lagen zwischen 11,1% und 35,2% bei den sensibilisierten Belichtungen und zwischen 48,5% und 68,2% bei den direkten Photolysen. (Standard: 1-Phenyl-2-buten)

Die AGC-Retentionszeiten der entstehenden Produkte sind im folgenden aufgeführt.

Produkt	t_R /min	60m Marlophen 130°C
 Ph <u>154</u>	8,8	
 Ph <u>147</u>	10,3	
 Ph <u>140</u>	13,6	
 Ph <u>143</u>	16,8	
 Ph <u>144</u>	18,6	
 Ph <u>146</u>	26,6	
 Ph <u>145</u>	27,1	

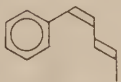
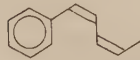
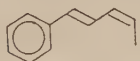
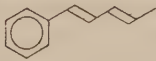
b) Einfluß der Belichtungsdauer:

Diglyme	<u>147</u>	<u>140</u>	<u>143</u>	<u>144</u>	<u>146</u>	<u>145</u>
10min	5,5	-	34,2	-	-	60,3
20min	10,0	-	39,4	-	-	50,6
30min	9,1	-	33,8	4,4	1,8	50,9
60min	10,1	-	27,1	11,6	6,1	45,1

0,2M NaOMe/ MeOH	<u>147</u>	<u>140</u>	<u>143</u>	<u>144</u>	<u>146</u>	<u>145</u>
30min	14,1	12,0	26,0	1,4	2,7	43,8
60min	14,3	12,6	28,1	1,8	2,5	40,7
90min	14,6	10,0	31,8	2,5	2,5	38,6

c) Produktphotolysen:

Es wurde eine Lösung von 14,4mg (E,Z)- und (E,E)-1-Phenyl-1,3-pentadien (Verhältnis 2:1) in 1ml Diglyme eine Stunde belichtet. Parallel dazu wurde eine Lösung von 16,9mg desselben 2:1 Gemisches in 1ml Diglyme sensibilisiert eine Stunde photolysiert ($c_{\text{Sens}} = 0,4\text{mol/l}$).

Produkte	rel.Ausbeuten		
	0min	direkte Photol.	sens.Photol.
	-	24,8	15,8
	-	8,5	9,1
	66,5	13,2	18,1
	33,5	53,5	47,0

d) Photolyse durch eine 0,1M NaNO_2 -Filterlösung:

Um Isomerisierungen der 1,3-Pentadiene, wie unter c) gezeigt, zu vermeiden, wurde eine Photolyse in Diglyme durch eine 0,1M NaNO_2 -Filterlösung durchgeführt.

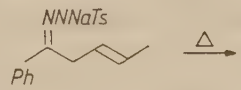
Diglyme Filterlsg.	<u>147</u>	<u>143</u>	<u>144</u>	<u>146</u>	<u>145</u>
10min	8,6	17,3	-	-	74,1
20min	10,2	18,5	-	-	71,3
30min	11,3	20,7	1,3	4,0	62,7
40min	10,7	22,4	1,7	3,9	61,3
50min	13,2	24,8	1,8	3,8	56,4
60min	13,0	25,9	1,9	3,8	55,4

Nach 20 Minuten wurde ein Teil der Probe mit methanolischer HCl versetzt. Es wurden nach Aufarbeitung der Probe 13,9% Methylether (140) gefunden.

e) Pyrolysen des Natriumsalzes (137):

Analog der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.5.2 wurden 0,1g (0,3mmol) Natriumsalz (137) pyrolysiert (T=280°C).

Die Produktausbeute betrug 72,3%.

	<u>147</u>	<u>143</u>	<u>145</u>
	32,1	15,5	52,4

Die 1,3-Pentadiene (147), (143) und (145) konnten aus einem weiteren, präparativen Ansatz durch HPLC abgetrennt und charakterisiert werden. Sie wurden aber auch, wie alle übrigen Photolyseprodukte, synthetisiert.

Ansatz: 600mg (1,8mmol) Natriumsalz (137)

Ausbeute: 259mg (70,1% d.Th.)

HPLC: NO₂-Säule ; Hexan ; 6ml/min

Retentionszeiten: I. 6,0min (E)-2-Phenyl-1,3-pentadien

II. 6,5min (Z,E)-1-Phenyl-1,3-pentadien

III. 7,0min (E,E)-1-Phenyl-1,3-pentadien

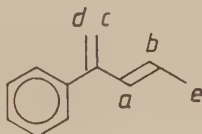
zu I.:

AGC: 60m Marlophen 130°C 10,3min

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 3020, 2940, 2920, 2840, 1590, 1480, 1440, 1410, 1350, 1250, 1220, 1020, 960, 800, 770

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,4	5	k		aromat.
6,15-6,45	1	m		a
5,6	1	dquart	ab;be 15,6/6,5	b
5,0-5,2	2	m		c,d
1,75	3	dd	be;ae 6,5/1,8	e

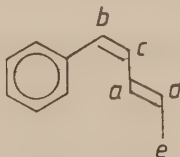
zu II.:

AGC: 60m Marlophen 130°C 16,8min

IR (CDCl₃):

3080, 3040, 2960, 1600, 1530, 1500, 1460, 1400, 1350, 1280, 1080, 1000, 950

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,5	5	k		aromat.
6,4-6,75	1	m		a
6,25	1	d	bc 11	b
6,15	1	dd	bc;ac 11/11	c
5,85	1	dquart	ad;de 15/6,5	d
1,75	3	d	de 6,5	e

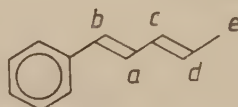
zu III.:

AGC: 60m Marlophen 130°C 27,1min

IR (CDCl₃):

3080, 3050, 2940, 2890, 1600, 1500, 1460, 1380, 1310, 1280, 1080, 100, 955

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,4	5	k		aromat.
6,75	1	dd	ab;ac 15,5/11	a
6,4	1	d	ab 15,5	b
6,2	1	ddquart	cd;ac;ce 15/11/1	c
5,85	1	dquart	cd;de 15/7	d
1,85	3	dd	de;ce 7/1	e

5.7.3 Synthesen der Vergleichssubstanzen

5.7.3.1 (Z,E)-, (Z,Z)-, (E,Z)- und (E,E)-1-Phenyl-1,3-pentadien (143), (144), (145) und (146)⁷⁸⁾⁷⁹⁾

a) Diisobutylaluminium-propylidenamid⁷⁸⁾

In einem 100ml-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Innenthermometer und Tropftrichter versehen war, wurden unter Argonatmosphäre zu 2,1g (38,2mmol) Propionitril in 20ml absolutem n-Pentan innerhalb von 20 Minuten 31,3ml einer 20%igen Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol zugetropft. Man ließ die Reaktionslösung 12 Stunden bei Raumtemperatur unter Argon stehen.

Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Produkt im Ölpumpenvakuum destilliert.

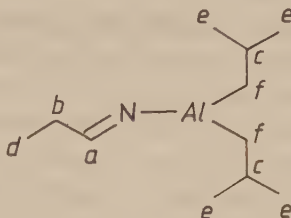
Ausbeute: 3,8g (51,5% d.Th.)

Sdp.: 121°C/0,1Torr (Lit.: 116-119°C/0,0001Torr)⁷⁸⁾

IR (CDCl₃):

2925, 2840, 1660, 1450, 1360, 1315, 1260, 1220, 1170, 1050, 1010, 810

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
8,2	1	bt	ab 5	a
2,1-2,4	2	m		b
1,5-2,0	2	m		c
1,15	3	t	bd 6	d
0,7-1,0	12	m		e
-0,2-0,1	4	m		f

b) Triphenylphosphincrotyliden⁷⁸⁾

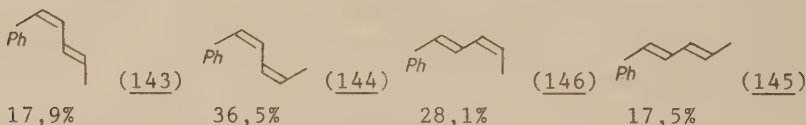
Zu einer Lösung von 3,8g (19,3mmol) Diisobutylaluminium-propylidenamid in 40ml Toluol wurden unter Argonatmosphäre 4,8g (17,3mmol) Triphenylphosphinmethylen, das analog der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.4 aus 6,2g Triphenylphosphoniumbromid und 0,7g Natriumamid hergestellt worden war, in 40ml Toluol innerhalb von 1 Stunde zugetropft. Die anfangs gelb gefärbte Lösung nahm während der Reaktion eine dunkelrote Farbe an. Man ließ das Reaktionsgemisch 15 Stunden bei Raumtemperatur unter Argon stehen.

Es wurden 85ml einer dunkelroten Lösung erhalten.

c) Umsetzung mit Benzaldehyd

Zu der oben beschriebenen Lösung wurde unter Argonatmosphäre bei 0°C unter Rühren 1,8g (17mmol) Benzaldehyd in 10ml Toluol getropft, wobei sich die Lösung entfärbte. Man rührte 6 Stunden bei Raumtemperatur.

Bei 0°C zersetzte man die aluminiumorganische Verbindung durch Zugabe von 5ml Wasser und 30ml 2N H₂SO₄. Man trennte die organische Schicht ab und extrahierte die wässrige Phase mit Ether. Die vereinigten Extrakte wurden mit Natriumhydrogencarbonatlösung und mit Wasser gewaschen. Nicht umgesetzter Benzaldehyd wurde durch Schütteln der organischen Phase mit einer konzentrierten wässrigen Natriumbisulfit-Lösung abgetrennt. Nach Trocknen über MgSO₄ und Abdestillieren der Lösungsmittel erhielt man 1,7g einer Flüssigkeit, die laut AGC-Analyse aus den 4 isomeren 1,3-Pentadienen bestand.



Die Produkte wurden durch PGC getrennt.

PGC: 4,5m 20%ige Apiezon 150°C

Retentionszeiten: I: 57,5min (143)
II. 65,0min (144)
III. 82,5min (145) und (146)

zu I.:

siehe 5.7.2.e)

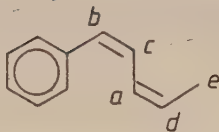
zu II.:

AGC: 60m Marlophen 130°C 18,6min

IR (CDCl₃):

3080, 3040, 2980, 1600, 1550, 1500, 1420, 1350, 1220, 1100, 1000

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,35	5	k		aromat.
6,4-6,6	3	m		a,b,c
5,65	1	dquart	ad;de 10/7	d
1,85	3	d	de 7	e

zu III.: (145) und (146) konnten nicht weiter getrennt werden
(145) siehe 5.7.2.e)

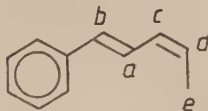
(146):

AGC: 60m Marlophen 130°C 26,6min

IR (CDCl_3):

3100, 3080, 3050, 2940, 2890, 1600, 1500, 1460, 1420, 1380,
1310, 1280, 1080, 1000

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,4	5	k		aromat.
7,1	1	dd	ab;ac 15,5/11	a
6,5	1	d	ab 15,5	b
6,2	1	ddquart	ac;cd;ce 11/10,5/1,75	c
5,6	1	dquart	cd;de 10,5/7	d
1,9	3	dd	de;ce 7/1,75	e

Die Zuordnung der Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des (145)/(146)-Gemisches gelang durch Vergleich mit den Signalen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (145).

5.7.3.2 (E)- und (Z)-2-Phenyl-1,3-pentadien (147)
und (148)⁸⁰⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.

a) Ansatz: 0,5g (3,8mmol) Atropaldehyd
0,3g (7,5mmol) NaNH_2
3,1g (7,5mmol) $\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5\text{I}$

Nach Aldehydzugabe wurde nicht erhitzt, sondern 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0,4g (73,1% d.Th.) (Rohlösung)

Die Rohlösung enthielt laut AGC zu 86% das Z-Isomere. Sie wurde durch HPLC gereinigt.

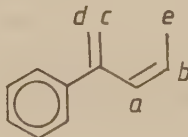
HPLC: NO_2 -Säule ; n-Hexan ; 6ml/min ; 6,0min

AGC: 60m Marlophen 130°C 10,5min

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 3000, 2960, 2920, 1630, 1590, 1570, 1440, 1380, 1290, 1260, 1160, 1090, 1020, 920, 880

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,5	5	k		aromat.
6,1-6,3	1	m		a
5,85	1	dquart	ab;be 11/7	b
5,6	1	brs		c
5,2	1	brs		d
1,75	3	dd	be;ae 7/2	e

Anhand der AGC-Retentionszeiten konnte die Bildung des Z-Isomeren bei der Photolyse von (136) und (137) ausgeschlossen werden.

b) Ansatz: 0,5g (3,8mmol) Atropaldehyd
0,3g (7,5mmol) NaH
15ml DMSO
3,1g (7,5mmol) $\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5\text{I}$

Nach Aldehydzugabe wurde nicht erhitzt, sondern 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Ausbeute: 0,35g (64,0% d.Th.) (Rohlösung)

Die Rohlösung enthielt zu 50% das E-Isomere. Zur Charakterisierung siehe 5.7.2.e).

5.7.3.3 (Z)-5-Phenyl-2-penten (150)⁸²⁾

a) 3-Phenyl-propanal⁸¹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 5.3.3.1.i).

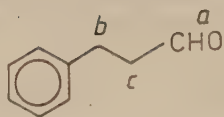
Ansatz: 5,4g (40mmol) 3-Phenyl-propanol
31,6g (0,4mol) Pyridin
20,0g (0,2mol) CrO_3
Ausbeute: 3,8g (70,9% d.Th.)
Sdp.: 125°C/22Torr

AGC: 20m OV17 150°C 4,1min

IR (Film):

3080, 3060, 3020, 2920, 2800, 1940, 1700, 1600, 1490, 1450,
1400, 1280, 1210, 1150, 1070, 1020, 910, 850, 740, 700

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
9,7	1	t	ac 1	a
7,15	5	s		aromat.
2,85	2	t	bc 5	b
2,7	2	dt	bc;ac 5/1	c

b) (Z)-5-Phenyl-2-penten

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.7.3.

Ansatz: 0,8g (6mmol) 3-Phenyl-propanal

0,4g (10mmol) NaH

15ml DMSO

4,1g (10mmol) $\text{Ph}_3\text{PC}_2\text{H}_5\text{I}$

Ausbeute: 0,75g (85,6% d.Th.) (Rohlösung)

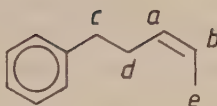
Das Rohprodukt enthielt ausschließlich das Z-Isomere. Es wurde durch Kurzwegdestillation gereinigt.

AGC: 60m Marlophen 130°C 9,6min

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 3020, 2920, 2860, 1640, 1600, 1550, 1450, 1380, 1300, 1260, 1220, 1165, 1090, 930, 880, 760

$^1\text{H-NMR}$ (400MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,15-7,3	5	k		aromat.
5,4-5,55	2	m		a, b
2,65	2	t	cd 8	c
2,4	2	tdd	cd;ad;bd 8/7/1	d
1,55	3	dd	be;ae 8/1	e

Da die olefinischen Protonen ähnlich wie beim (Z)-1-Phenyl-3-penten-1-on fast isochron sind, konnte keine Kopplungskonstante ermittelt werden.

Anhand der AGC-Retentionszeiten konnte die Bildung des Z-Isomeren bei der Photolyse von (136) und (137) ausgeschlossen werden.

5.7.3.4 (E)-5-Phenyl-2-penten (154)⁸²⁾⁸³⁾

a) Photochemische Isomerisierung von (Z)-5-Phenyl-2-penten

Eine Probe von 100mg Z-Isomeren in 5ml n-Pentan wurde mit einem Körnchen Iod versetzt und 2 Stunden photolysiert. Es wurde eine cis-trans-Isomerisierung beobachtet. Da aber sehr viel Produkt polymerisierte, konnte keine zur Charakterisierung ausreichende Menge abgetrennt werden.

b) 5-Phenyl-2-pentanol⁸⁴⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.6.

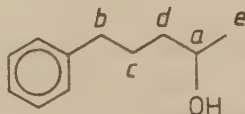
Ansatz: 3,7g (0,15mol) Mg-Späne
 29,9g (0,15mol) 3-Phenylpropylbromid
 5,3g (0,12mol) Acetaldehyd
 Ausbeute: 13,4g (68,4% d.Th.)
 Sdp.: 142-145°C/23Torr (Lit.: 134-135°C/16mm)⁸⁴⁾

AGC: 20m OV17 150°C 6,3min

IR (Film):

3320, 3060, 3020, 2920, 2860, 1600, 1500, 1450, 1380, 1170,
 1120, 1090, 940, 860, 750, 700

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,3	5	k		aromat.
3,6-4,0	1	m		a
2,65	2	t	bc 7	b
1,5-1,9	4	m		c,d
1,15	3	d	ae 6	e

c) Dehydratisierung von 5-Phenyl-2-pentanol

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 5.3.3.2.b).

Ansatz: 1,0g (6,1mmol) 5-Phenyl-2-pentanol
 0,1g 85%ige Phosphorsäure
 Ausbeute: 0,7g (78,6% d.Th.) (Rohprodukt)

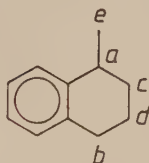
Es wurde als einziges Produkt 1-Methyltetralin erhalten.

AGC: 20m OV17 150°C 3,9min

IR (CDCl_3):

3080, 3060, 3020, 2940, 1600, 1570, 1480, 1440, 1350, 1250, 1030, 950, 800

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,4	5	k		aromat.
2,6-3,1	3	m		a,b
1,5-2,1	4	m		c,d
1,35	3	d	ae 7	e

Auch eine weitere Dehydratisierung mit Thionylchlorid in Pyridin ¹³⁴⁾ führte lediglich zur Bildung des 1-Methyl-tetralins.

d) 5-Phenyl-2-pentanol-tosylat

1,0g (6,1mmol) 5-Phenyl-2-pentanol wurden in 10ml absolutem Pyridin gelöst und bei 0°C mit 1,5g (7,7mmol) p-Tosylchlorid versetzt. Die Lösung wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

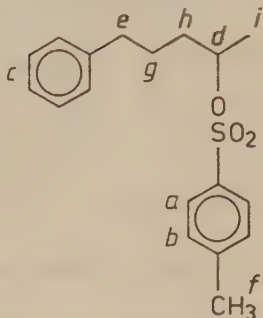
Man goß die Reaktionsmischung auf Eiswasser und nahm das ölig anfallende Tosylat in Ether auf. Die Etherphase wurde mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und am Rotavapor vom Lösungsmittel befreit. Man trocknete den Rückstand im Ölpumpenvakuum, bis kein Pyridin mehr nachzuweisen war. Das Tosylat wurde über eine 20cm-Kieselgelsäule gereinigt.

Ausbeute: 1,3g (67,0% d.Th.) (gelbes Öl)

IR (CDCl₃):

3020, 2940, 2860, 1600, 1500, 1450, 1340, 1310, 1300, 1180,
1080, 1030, 1020, 810

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,65-7,85	2	k		a
7,0-7,4	7	k		b, c
4,5-4,8	1	m		d
2,4-2,65	2	m		e
2,4	3	s		f
1,4-1,7	4	m		g, h
1,25	3	d	di 7	i

e) (E)-5-Phenyl-2-penten

0,5g (1,6mmol) 5-Phenyl-2-pentanol-tosylat wurden in 10ml DMSO 5 Stunden bei 100°C erhitzt.⁸⁵⁾

Die Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen in n-Pentan aufgenommen, mit viel Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Die Rohlösung enthielt eine 2:1 Mischung aus (E)- und (Z)-5-Phenyl-2-penten und wurde durch HPLC gereinigt. Eine Trennung der Isomeren war nicht möglich.

HPLC: Methanol/Wasser = 9:1 ; 5ml/min

Retentionszeiten: I. 20min nicht umgesetztes Tosylat

II. 30min Isomerengemisch

zu II.:

(150) siehe 5.7.3.3

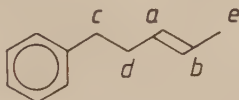
(154):

AGC: 60m Marlophen 130°C 8,8min

IR (CDCl₃):

3080, 3060, 3020, 2960, 2875, 1630, 1600, 1490, 1450, 1370, 1260, 1220, 1160, 1090, 960, 900

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,35	5	k		aromat.
5,45-5,6	2	m		a,b
2,7	2	t	cd 7	c
2,35	2	m		d
1,7	3	dd	be;ae 6/1	e

Die Zuordnung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum des (150)/(154)-Gemisches gelang durch Vergleich mit den Signalen des ¹H-NMR-Spektrum des reinen Z-Isomeren. Da die olefinischen Protonen ähnlich wie bei dem Z-Isomeren fast isochron sind, konnte auch hier keine Kopplungskonstante ermittelt werden.

5.7.3.5 (E)-5-Phenyl-5-methoxy-2-penten (140)

1,5g (4,5mmol) (E)-1-Phenyl-3-penten-1-on-tosylhydrazon wurden analog 5.3.3.1.f) in die Diazoverbindung überführt.

Man tropfte zu einer Lösung dieser Diazoverbindung in Pentan soviel methanolische HCl-Lösung, bis die rote Färbung verschwunden war.

Die Reaktionslösung wurde mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Ein Teil der Rohlösung wurde durch HPLC gereinigt.

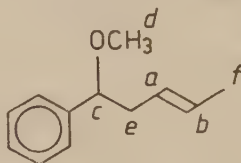
HPLC: Methanol/Wasser = 75:25 ; 5ml/min ; 30min

AGC: 60m Marlophen 130°C 13,6min

IR (CDCl₃):

3040, 2980, 2940, 2890, 1610, 1450, 1270, 1100, 1030, 820

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,3	5	k		aromat.
5,3-5,5	2	m		a,b
4,05	1	t	ce 6,5	c
3,2	3	s		d
2,25-2,5	2	m		e
1,55	3	d	bf 7	f

Elementaranalyse: C₁₂H₁₆O (M=176,26g/mol)

ber.: gef.:

%C: 81,78 81,66

%H: 9,15 9,12

5.8 (Z)-1-Phenyl-3-pentenyliden

5.8.1 Synthese

5.8.1.1 (Z)-1-Phenyl-3-penten-1-on-tosylhydrazon (156)⁶¹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.3.

Ansatz: 12,0g (75mmol) (Z)-1-Phenyl-3-penten-1-on
(5.5.1.8)

13,9g (75mmol) Tosylhydrazid

Ausbeute: 6,5g (26,2% d.Th.)

Ähnlich wie bei dem E-Isomeren wurde auch hier (E)-1-Phenyl-2-penten-1-on-tosylhydrazon gefunden. Die beiden Tosylhydrazone wurden durch HPLC getrennt.

HPLC: Methanol/Wasser = 75:25 ; 5ml/min

Retentionszeiten: I. 13min (E)-1-Phenyl-2-penten-1-on-tos.

II. 17min (Z)-1-Phenyl-3-penten-1-on-tos.

zu II.:

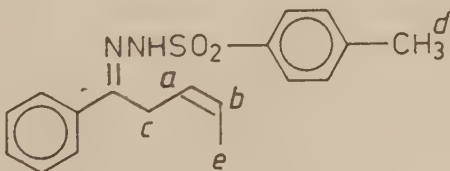
Ausbeute: 4,8g

Smp.: 119-120°C (Lit.: 117-118°C)⁶¹⁾

IR (C₆D₆):

3280, 3030, 2980, 2940, 2890, 1600, 1500, 1355, 1330, 1220,
1170, 1090, 1070, 1010, 890, 760, 690, 660

¹H-NMR (400MHz, C₆D₆):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
6,7 8,1	9	k		aromat.
5,3	1	dtquart	ab;ac;ae 10,5/7/2	a
4,85	1	dquartt	ab;be;bc 10,5/7/2	b
2,8	2	dd	ac;bc 7/2	c
1,75	3	s		d
1,35	3	dd	be;ae 7/2	e

5.8.1.2 (Z)-1-Phenyl-3-penten-1-on-tosylhydrazon- natriumsalz (157)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.4.

Ansatz: 1,5g (4,6mmol) Tosylhydrazon (156)

0,15g (4,9mmol) NaH

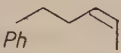
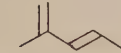
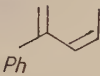
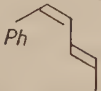
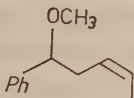
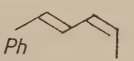
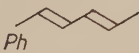
Ausbeute: 1,4g (87,0% d.Th.)

5.8.2 Photolysen und Pyrolyse

a) Die Photolysen wurden, wie unter 5.6.2.a) beschrieben, durchgeführt.

Die Absolutausbeuten lagen zwischen 11,2% und 46,4% bei den sensibilisierten Belichtungen und zwischen 69,3% und 79,9% bei den direkten Photolysen. (Standard: 1-Phenyl-2-buten)

Die AGC-Retentionszeiten der entstehenden Produkte sind im folgenden aufgeführt.

Produkt	t_R /min 60m Marlophen 130°C
 <u>150</u>	9,6
 <u>147</u>	10,3
 <u>148</u>	10,5
 <u>143</u>	16,8
 <u>160</u>	17,0
 <u>144</u>	18,6
 <u>146</u>	26,6
 <u>145</u>	27,1

b) Einfluß der Belichtungsdauer:

Diglyme/ LS:Glas	<u>150</u>	<u>147</u>	<u>148</u>	<u>143</u>	<u>144</u>	<u>146</u>	<u>145</u>
10min	-	-	1,7	4,8	23,6	66,4	3,5
20min	-	2,4	8,8	6,9	21,0	54,6	6,3
30min	-	2,9	10,5	8,5	18,8	50,2	9,1
60min	-	5,7	10,1	16,4	18,2	28,5	21,1

Diglyme/ LS:Quarz	<u>150</u>	<u>147</u>	<u>148</u>	<u>143</u>	<u>144</u>	<u>146</u>	<u>145</u>
10min	-	2,5	8,8	11,4	31,9	39,5	5,9
20min	-	4,3	9,1	20,5	30,9	21,9	13,3
30min	-	6,5	7,0	28,7	26,4	15,4	16,0
60min	-	8,1	6,4	33,3	22,4	12,1	17,7

Diglyme/ 0,8M Sens	<u>150</u>	<u>147</u>	<u>148</u>	<u>143</u>	<u>144</u>	<u>146</u>	<u>145</u>
30min	21,1	1,6	6,2	9,8	16,3	38,1	6,9
60min	18,3	1,5	4,7	8,2	18,6	33,1	15,6

0,2M NaOMe/ MeOH	<u>147</u>	<u>148</u>	<u>160</u>	<u>143</u>	<u>144</u>	<u>146</u>	<u>145</u>
30min	0,6	11,2	6,2	-	14,4	59,4	8,2
60min	0,7	11,9	11,1	1,3	16,7	51,8	6,5
90min	0,9	13,7	15,0	1,5	19,9	43,9	5,1

c) Es wurde 14,6mg einer Lösung, die aus 86% (Z)-2-Phenyl-1,3-pentadien und 14% (E)-2-Phenyl-1,3-pentadien bestand, in 3ml Diglyme eine Stunde belichtet. Dabei konnte eine deutliche Zunahme des Anteils an E-Isomeren beobachtet werden.

d) Photolyse durch eine 0,1M NaNO_2 -Filterlösung:

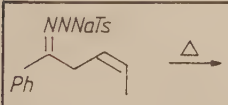
Diglyme/ Filter	<u>147</u>	<u>148</u>	<u>143</u>	<u>144</u>	<u>146</u>	<u>145</u>
10min	-	8,7	-	16,0	75,3	-
20min	-	9,2	-	18,0	72,8	-
30min	-	8,9	-	18,0	73,1	-
40min	-	9,9	0,7	15,0	74,4	-
50min	-	9,0	0,7	17,5	73,8	-
60min	-	8,9	0,7	15,0	75,4	-

Nach 20 Minuten wurde ein Teil der Probe mit methanolischer HCl versetzt. Es wurde nach Aufarbeitung der Probe 3,9% Methylether (160) gefunden.

e) Pyrolyse des Natriumsalzes (157):

Analog der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.5.2 wurde 0,1g (0,3mmol) Natrium Salz (157) pyrolysiert ($T=280^\circ\text{C}$).

Die Produktausbeute betrug 68,9%.

	<u>148</u>	<u>144</u>	<u>146</u>
	34,5	22,4	43,1

5.8.3 Synthese der Vergleichssubstanzen

Bis auf den Methylether (160) wurden alle anderen Produkte bereits für die Untersuchungen des (E)-1-Phenyl-3-pentenylidens hergestellt (siehe 5.7.2 und 5.7.3).

5.8.3.1 (Z)-5-Phenyl-5-methoxy 2-penten (160)

Die Darstellung erfolgte analog 5.7.3.5.

Ansatz: 1,5g (4,5mmol) (156)

Ausbeute: 0,7g (88,3% d.Th.) (Rohlösung)

Ein Teil der Rohlösung wurde durch HPLC gereinigt.

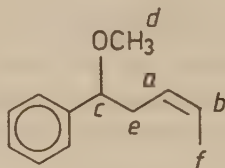
HPLC: Methanol/Wasser = 75:25 ; 5ml/min ; 30min

AGC: 60m Marlophen 130°C 17,0min

IR (CDCl₃):

3020, 2970, 2940, 2880, 1610, 1450, 1260, 1100, 1060, 1050,
1020, 890. 860, 800, 700

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,2-7,3	5	k		aromat.
5,3-5,5	2	m		a,b
4,1	1	t	ce 7	c
3,2	3	s		d
2,3-2,6	2	m		e
1,45	3	d	bf 7	f

Elementaranalyse: C₁₂H₁₆O (M=176,26g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	81,78	81,87
%H:	9,15	9,12

5.9 1-Phenyl-5-hexenyliden

5.9.1 Synthese

5.9.1.1 5-Brom-1-penten (162)⁹⁰⁾

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 5.5.1.4.

Ansatz: 20,0g (0,24mol) 4-Pentenol
 22,4g (0,08mol) Phosphortribromid
 6ml Pyridin

Ausbeute: 23,8g (66,6% d.Th.)

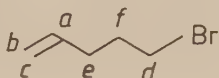
Sdp.: 80°C/220Torr (Lit.: 74-76°C/160Torr)⁹⁰⁾

AGC: 20m OV17 80°C 2,4min

IR (CDCl₃):

3070, 2960, 2930, 2880, 1630, 1430, 1350, 1270, 1250, 1220,
 1205, 1060, 980, 820

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
5,5-6,0	1	m		a
4,95,2	2	m		b,c
3,4	2	t	df 7	d
1,7-2,3	4	m		e,f

5.9.1.2 1-Phenyl-5-hexen-1-ol (163)⁹¹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.6.

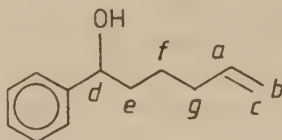
Ansatz: 1,93g (79,4mmol) Mg-Späne
 11,9g (79,9mmol) 5-Brom-1-penten
 8,6g (81,1mmol) Benzaldehyd
 Ausbeute: 7,8g (55,8% d.Th.)
 Sdp.: 90-95°C/0,4Torr (Lit.: 76-92°C/1mm)⁹¹⁾

AGC: 20m OV17 150°C 7,2min

IR (CDCl₃):

3560, 3420, 3040, 3005, 2910, 1660, 1625, 1585, 1570, 1430,
 1350, 1300, 1220, 1195, 1170, 980, 820

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,3	5	s		aromat.
5,5-6,1	1	m		a
4,8-5,2	2	m		b,c
4,6	1	t	de 5	d
1,2-2,2	6	m		e,f,g

5.9.1.3 1-Phenyl-5-hexen-1-on (164)⁹¹⁾

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 5.3.3.1.i).

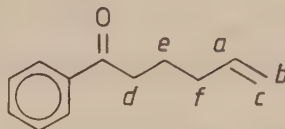
Ansatz: 5,0g (28,4mmol) 1-Phenyl-5-hexen-1-ol
 47,4g (0,6mol) Pyridin in 200ml Eisessig
 30,0g (0,3mol) CrO₃
 Ausbeute: 4,2g (85,0% d.Th.)
 Sdp.: 90°C/20Torr (Lit.: 91-92°C/21Torr)¹³⁵⁾

AGC: 20m OV17 150°C 7,6min

IR (CDCl₃):

3060, 2920, 1670, 1590, 1580, 1430, 1410, 1350, 1310, 1220,
1200, 1175, 1060, 980, 820

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,8-8,0	2	k		aromat.
7,25-7,6	3	k		"
5,5-6,1	1	m		a
4,8-5,15	2	m		b,c
2,9	2	t	de 6	d
1,6-2,3	4	m		e,f

5.9.1.4 1-Phenyl-5-hexen-1-on-tosylhydrazon (165)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.3.

Ansatz: 4,0g (23mmol) 1-Phenyl-5-hexen-1-on

4,3g (23mmol) Tosylhydrazid

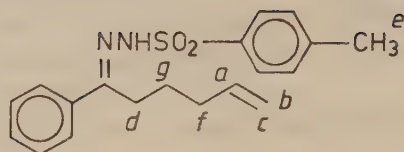
Ausbeute: 4,6g (58,4% d.Th.)

Smp.: 120°C

IR (KBr-Preßling):

3200, 3060, 2960, 2920, 1640, 1590, 1490, 1470, 1440, 1380,
1340, 1165, 1070, 1000, 920, 900, 870, 810, 800, 760, 740,
680

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
6,9-8,0	9	k		aromat.
5,4-6,0	1	m		a
4,7-5,15	2	m		b,c
2,5	2	bt	dg 8	d
2,4	3	s		e
1,8-2,2	2	m		f
1,3-1,75	2	m		g

Elementaranalyse: $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (M=342,46g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	66,64	66,63
%H:	6,47	6,55
%N:	8,18	8,17

5.9.1.5 1-Phenyl-5-hexen-1-on-tosylhydrazon-natriumsalz (166)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.4.

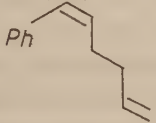
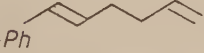
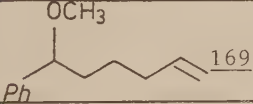
Ansatz: 2,0g (5,8mmol) 1-Phenyl-5-hexen-1-on-tosylh.
0,2g (6,5mmol) NaH
Ausbeute: 1,9g (89,9% d.Th.)

5.9.2 Photolysen und Pyrolysen

a) Die Photolysen wurden, wie unter 5.6.2.a) beschrieben, durchgeführt.

Die Absolutausbeuten lagen zwischen 72,4% und 74,2% bei den direkten Belichtungen und zwischen 24,8% und 39,5% bei den sensibilisierten Photolysen (Standard: (Z)-5-Phenyl-2-penten).

Die AGC-Retentionszeiten der entstehenden Produkte sind im folgenden aufgeführt.

Produkt	t_R /min 60m Marlophen 140°C
 <u>171</u>	11,9
 <u>173</u>	15,2
 <u>170</u>	16,4
 <u>169</u>	16,8

b) Einfluß der Belichtungsdauer:

Diglyme	<u>171</u>	<u>170</u>	<u>173</u>	<u>169</u>
5min	9,7	46,3	44,0	-
10min	12,0	35,5	52,5	-
15min	8,0	22,3	69,7	-
30min	5,2	11,8	82,0	-
60min	4,4	8,3	87,3	-

0,2M NaOMe/ MeOH	<u>171</u>	<u>170</u>	<u>173</u>	<u>169</u>
5min	8,0	11,7	66,1	14,2
10min	7,7	10,2	64,3	17,8
15min	6,6	8,0	72,3	13,1
30min	8,0	10,5	62,9	18,6

In allen Proben wurde durch analytische HPLC (n-Pentan/Ether = 9:1 ; 2ml/min ; 13,5min) das Pyrazolin (175) nachgewiesen.

c) Photolysen des Pyrazolins (175):

Eine Probe von 20,2mg Pyrazolin (175) in 3ml Diglyme wurde 60 Minuten photolysiert. Parallel dazu wurde eine Probe von 22,4mg Pyrazolin (175) in 3ml n-Pentan belichtet. Als einziges Produkt konnte jeweils nur der Bicyclus (173) nachgewiesen werden.

d) direkte Photolyse bei 300nm:

Rayonet Reaktor; 14 Lampen "Sunlight-Phosphor"

Konzentration an Na-Salz (166): 0,001mol/l

Lösungsmittel: Diglyme

Photolysedauer: 10 Minuten

Temperatur: -10°C

Produkt	<u>171</u>	<u>170</u>	<u>173</u>
	23,8	51,4	24,8

Auch bei dieser Belichtung wurde nach Aufarbeiten das Pyrazolin (175) nachgewiesen.

e) Belichtung durch eine 0,1M NaNO₂-Filterlösung:

Produkt	30min	45min	75min	90min	120min
<u>171</u>	12,9	12,4	8,5	8,1	6,1
<u>170</u>	34,5	33,2	20,3	17,2	12,0
<u>173</u>	52,6	54,4	71,2	74,7	81,9

In den einzelnen Proben wurde jeweils auch das Pyrazolin (175) nachgewiesen.

f) Pyrolysen des Natriumsalzes (166):

Analog der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.5.2 pyrolysierte man 0,1g (0,3mmol) Natriumsalz (166) (T=280°C).

Als einziges Produkt wurde der Bicyclus (173) nachgewiesen.

(173) wurde aus einem weiteren, präparativen Ansatz durch HPLC gereinigt und charakterisiert. Der Bicyclus wurde aber auch als Vergleich synthetisiert.

Ansatz: 0,5g (1,4mmol) Natriumsalz (166)

Ausbeute: 0,15g (68,4% d.Th.)

HPLC: NO₂-Säule ; n-Hexan ; 6ml/min ; 15min

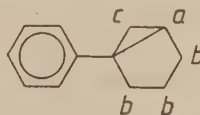
AGC: 60m Marlophen 140°C 15,2min

IR (CDCl₃):

3040, 3010, 2920, 2840, 1590, 1490, 1440, 1350, 1300, 1270, 1220, 1100, 1020, 850

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):

ppm	Integral	Form	Zuordnung
7,1-7,45	5	k	aromat.
1,2-2,2	7	m	a,b
0,7-1,0	2	m	c



5.9.3. Synthesen der Vergleichssubstanzen

5.9.3.1 1-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan (173)⁹⁴⁾

a) 1-Phenylcyclopenten⁹³⁾

Die Darstellung erfolgte nach der Versuchsvorschrift 5.3.3.2.b).

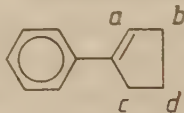
Ansatz: 10,0g (62mmol) 1-Phenylcyclopentanol
 1,0g 85%ige Phosphorsäure
 Ausbeute: 7,9g (88,0% d.Th.)
 Sdp.: 133-135°C/25Torr (Lit.: 78-80°C/0,4Torr)⁹³⁾

AGC: 20m OV17 130°C 6,4min

IR (Film):

3040, 2940, 2830, 1615, 1590, 1570, 1490, 1440, 1340, 1330,
 1290, 1240, 1220, 1065, 1030, 810

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
7,1-7,7	5	k	aromat.
6,1-6,3	1	m	a
2,4-2,9	4	m	b, c
1,8-2,3	2	m	d

b) 1-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan⁹⁴⁾⁹⁵⁾

Eine Mischung von 0,5g (7,0mmol) Zinkstaub und 0,07g (7,0mmol) Kupferchlorid in 10ml absolutem Ether wurde unter Stickstoffatmosphäre 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Der Zink/Kupfer-Komplex wurde nicht isoliert, sondern direkt weiter eingesetzt.

0,5g (3,5mmol) 1-Phenylcyclopenten wurde zu der Mischung des Zn/Cu-Komplexes getropft. Nach 5 Minuten gab man 0,94g (3,5mmol) Methyleniodid zu und erhitzte die Mischung 30 Minuten unter Rückfluß.

Nach Abkühlen wurde die Reaktionslösung abfiltriert und am Rotavapor eingeeengt. Die Rohlösung bestand laut AGC aus 80% 1-Phenylbicyclo[3.1.0]hexan und 20% 1-Phenylcyclopenten. Die Produkte wurden durch HPLC getrennt.

HPLC: NO₂-Säule ; n-Hexan ; 6ml/min

Retentionszeiten: I. 15min Bicyclus

II. 17min Olefin

zu I.: siehe 5.9.2.f).

5.9.3.2 (E)- und (Z)-1-Phenyl-1,5-hexadien (170) und (171)⁹²⁾

0,5g (1,5mmol) Tosylhydrazon (165) wurde in 10ml absolutem Ether gelöst und auf 0°C gekühlt. Man tropfte 2ml einer 1,5M etherischen Methyllithium-Lösung zu und erwärmte die Reaktionslösung auf Raumtemperatur. Nach 30minütigem Rühren bei Raumtemperatur wurde überschüssiges Methyllithium unter Eiskühlung hydrolysiert, die Reaktionslösung mit Ether extrahiert, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über MgSO₄ getrocknet.

Die Rohlösung enthielt 75% (Z)-1-Phenyl-1,5-hexadien und 25% (E)-1-Phenyl-1,5-hexadien. Die beiden Isomeren wurden mittels HPLC getrennt und charakterisiert.

HPLC: NO₂-Säule ; n-Hexan ; 6ml/min

Retentionszeiten: I. 14min Z-Isomere

II. 17min E-Isomere

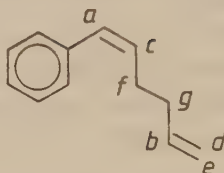
zu I.:

AGC: 60m Marlophen 140°C 11,9min

IR (CDCl₃):

3080, 3000, 2960, 2920, 2840, 1630, 1600, 1440, 1410, 1360, 1260, 1220, 1070, 1000

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,3	5	k		aromat.
6,35	1	dt	ac;af 11,5/1,75	a
5,75	1	ddt	bd;be;bg 16,5/10,5/7	b
5,6	1	dt	ac;cf 11,5/7	c
4,9-5,0	2	m		d,e
2,4	2	quartd	fg;cf;af 7/7/1,75	f
2,1-2,2	2	m		g

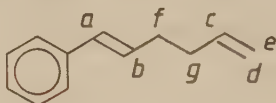
zu II.:

AGC: 60m Marlophen 140°C 16,4min

IR (CDCl₃):

3080, 3020, 2985, 2910, 1635, 1590, 1440, 1350, 1300, 1100, 960, 870

¹H-NMR (400MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,35	5	k		aromat.
6,4	1	bd	ab 16	a
6,2	1	dt	ab;bf 16/6,5	b
5,85	1	ddt	cd;ce;cg 16,5/10,5/6,5	c
5,1	1	dd	cd;dg 16,5/2	d
5,0	1	dd	ce;eg 10,5/2	e
2,25-2,35	2	m		f
2,15-2,2	2	m		g

5.9.3.3 6-Phenyl-1-hexen (174)⁹⁶⁾

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.6.

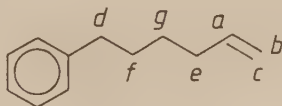
Ansatz: 1,2g (50mmol) Mg-Späne
 9,95g (50mmol) 3-Phenylpropylbromid
 dazu 5,81g (75mmol) Allylchlorid
 Ausbeute: 6,1g (76,3% d.Th.)
 Sdp.: 110°C/22Torr (Lit.: 97-98°C/13Torr)⁹⁶⁾

AGC: 60m Marlophen 140°C 10,2min

IR (Film):

3050, 3010, 2920, 2840, 1630, 1600, 1490, 1450, 1025, 980,
 900, 740, 690

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,0-7,5	5	k		aromat.
5,85	1	ddt	ac;ab;ae 16,5/10,5/6,5	a
4,8-5,2	2	m		b,c
2,65	2	t	df 7	d
1,9-2,25	2	m		e
1,4-1,8	4	m		f,g

Laut AGC konnte die Bildung von 6-Phenyl-1-hexen bei den Photolysen von (165) und (166) ausgeschlossen werden.

5.9.3.4 6-Phenyl-6-methoxy-1-hexen (169)

Die Darstellung erfolgte nach der allgemeinen Versuchsvorschrift 5.2.5.

Ansatz: 0,5g (2,8mmol) 1-Phenyl-5-hexen-1-ol
 0,15g (3,8mmol) NaH
 0,8g (5,5mmol) Iodmethan
 Ausbeute: 0,5g (69,1% d.Th.) (Rohlösung)

Ein Teil der Rohlösung wurde durch PGC gereinigt.

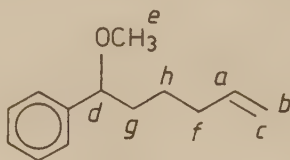
PGC: 1,0m DC200 150°C 12,5min

AGC: 60m Marlophen 140°C 16,8min

IR (CDCl₃):

3060, 3020, 2960, 2920, 2850, 1630, 1440, 1350, 1080, 990, 870

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,3	5	s		aromat.
5,5-6,1	1	m		a
5,8-5,2	2	m		b,c
4,1	1	t	dg 7	d
3,2	3	s		e
1,9-2,2	2	m		f
1,2-1,85	4	m		g,h

Elementaranalyse: C₁₃H₁₈O (M=190,29g/mol)

	ber.:	gef.:
%C:	82,06	81,91
%H:	9,53	9,54

5.9.3.5 1-Phenyl-2,3-Diazabicyclo[3.3.0]octen-(2) (175)

1,0g (3,4mmol) 1-Phenyl-5-hexen-1-on-tosylhydrazon wurden analog 5.3.3.1.f) in die Diazoverbindung (167) überführt. Die Diazoverbindung ist sehr instabil. Die rote Farbe der Reaktionslösung verschwindet fast beim Aufarbeiten. Die Reaktionslösung wurde 12 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Aus der nun gelben Lösung trennte man das Pyrazolin durch HPLC ab.

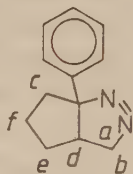
HPLC: n-Pentan/Ether = 9:1 ; 8ml/min ; 35min

IR (CDCl₃):

3220, 3060, 3020, 2950, 2860, 1590, 1490, 1440, 1360, 1220, 1060, 1025, 990, 850, 820

UV (Methanol): 320nm

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
7,1-7,4	5	k		aromat.
4,55	1	dd	ab;ad 18/10	a
4,45	1	dd	ab;bd 18/6	b
2,3-2,8	2	m		c
0,9-2,2	5	m		d,e,f

5.10 Carbomethoxy-1-oxo-4-pentenyl-carben

5.10.1 Synthese

5.10.1.1 3-Oxo-6-heptensäuremethylester (184)¹⁰⁰⁾

Zu 2,7g Natriumhydrid (55%ige Suspension in Öl) in 125ml absolutem THF wurde unter Stickstoffatmosphäre und Eiskühlung 5,8g (50mmol) Acetessigsäuremethylester in 20ml absolutem THF getropft. Die farblose Lösung wurde 10 Minuten bei 0°C weitergerührt. Nun tropfte man 56,5ml einer 0,93M n-BuLi-Lösung in Hexan (52,5mmol) zu und rührte die nun orangerote Reaktionsmischung weitere 10 Minuten bei 0°C.

4,2g (55mmol) Allylchlorid in 50ml abs. THF wurde zu der Lösung des Dianions getropft und die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt.

Nach 1 Stunde Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung auf eine Mischung von 10ml konzentrierte Salzsäure in 25ml Wasser und 75ml Ether gegossen. Man extrahierte die wässrige Phase 4 mal mit je 30ml Ether, wusch die vereinigten organischen Phasen mit Wasser neutral und trocknete über MgSO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der β -Ketoester im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 5,5g (70,5% d.Th.)

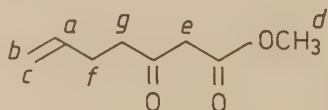
Sdp.: 110°C/25Torr (Lit.: 99-100°C/15mm)¹⁰⁰⁾

AGC: 20m OV17 120°C 4,6min

IR (Film):

3070, 2950, 1710, 1640, 1430, 1410, 1320, 1250, 1200, 1150, 1000, 910

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
5,4-6,0	1	m	a
4,8-5,15	2	m	b,c
3,65	3	s	d
3,4	2	s	e
2,1-2,75	4	m	f,g

5.10.1.2 2-Diazo-3-oxo-6-heptensäuremethylester (185)¹⁰¹⁾

2,0g (12,8mmol) 3-Oxo-6-heptensäuremethylester wurden mit 12ml Acetonitril und 1,3g Triethylamin vermischt und bei 20°C auf einmal mit 2,7g (12,7mmol) p-Tosylazid¹³⁶⁾ versetzt, wobei die Temperatur auf 35°C anstieg. Die Reaktionslösung wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Man destillierte das Lösungsmittel bei 35°C/15Torr ab. Der ölige Rückstand wurde in Ether aufgenommen, mit 1,0g KOH in 30ml Wasser gewaschen und dann nochmals mit 0,5g KOH in 15ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über Na₂SO₄ getrocknet und das Rohprodukt nach Abziehen des Lösungsmittels über eine Kieselgelsäule gereinigt.

Ausbeute: 1,8g (77,9% d.Th.) (gelbes Öl)

Die Diazoverbindung war so stabil, daß ein Teil der Rohlösung durch PGC gereinigt werden konnte.

PGC: 1,0m DC200 100°C 45min

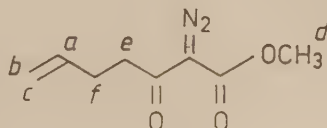
AGC: 20m OV17 120°C 8,0min

IR (CDCl₃):

2920, 2110, 1700, 1650, 1435, 1310, 1200, 1130, 1030, 980, 740, 650

UV (CCl₄): 290nm

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
5,6-6,1	1	m	a
4,8-5,2	2	m	b,c
3,8	3	s	d
2,8-3,05	2	m	e
2,2-2,5	2	m	f

5.10.2 Photolysen

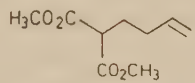
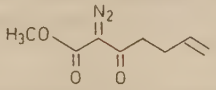
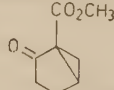
a) Es wurden jeweils Proben von 2-Diazo-3-oxo-6-heptensäuremethylester in Methanol ($c=0,1\text{mol/l}$) direkt und sensibilisiert ($c_{\text{Sens}}=0,2\text{mol/l}$) belichtet.

Alle 30 Minuten wurden Proben genommen und gaschromatographisch untersucht. Die Gesamtbelichtungsdauer betrug zwei Stunden für die direkte und eine Stunde für die sensibilisierte Photolyse.

Die Absolutausbeute lag bei 85,2% für die direkte und bei 36,7% für die sensibilisierte Belichtung.

Durch die thermische Stabilität der Diazoverbindung war es erstmals möglich, auch die Abnahme des Edukts bei der Photolyse zu verfolgen.

Die AGC-Retentionszeiten der entstehenden Produkte sind im folgenden aufgeführt.

Produkt	t_R/min 20m OV17 120°C
 $\underline{189}$	5,9
 $\underline{185}$	8,0
 $\underline{188}$	14,5

Bei den Belichtungen wurde kein 3-Oxo-6-heptensäuremethylester nachgewiesen. Deshalb konnte er als innerer Standard zur Ausbeutenbestimmung benutzt werden.

Produkt	MeOH				MeOH + Sens.	
	30min	60min	90min	120min	30min	60min
<u>189</u>	39,4	66,6	79,2	88,3	4,0	6,0
<u>185</u>	54,9	24,3	7,3	-	2,5	-
<u>188</u>	5,7	9,1	13,5	11,7	93,5	94,0

b) Aus einer weiteren Belichtung (Ansatz: 0,5g Diazoverbindung; Dauer: 2 Stunden) wurde 3-Butenylmalonsäuremethylester (189)¹³⁷⁾ durch HPLC abgetrennt und charakterisiert.

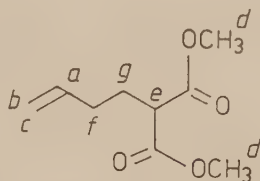
HPLC: n-Pentan/Ether = 99:1 ; 6ml/min ; 20min

AGC: 20m OV17 120°C 5,9min

IR (CDCl₃):

3070, 2950, 2840, 1720, 1435, 1260, 1155, 1100, 1010

¹H-NMR (80MHz, CDCl₃):



ppm	Integral	Form	Zuordnung
5,5-6,0	1	m	a
4,8-5,2	2	m	b,c
3,7	6	s	d
3,2-3,5	1	m	e
1,9-2,2	4	m	f,g

5.10.3 Synthesen der Vergleichssubstanzen

5.10.3.1 Versuch der Darstellung von 1-Carbomethoxy-8-oxo-2,3-diazabicyclo[3.3.0]octen-(2) (186)

35,2mg 2-Diazo-3-oxo-6-heptensäuremethylester in 5ml Ether wurde 1 Woche im Dunkeln stengelassen.

Durch HPLC (n-Pentan/Ether = 9:1;6ml/min;15min) wurde nur nicht umgesetzte Diazoverbindung abgetrennt. Es konnte kein Pyrazolin (186) nachgewiesen werden.

5.10.3.2 1-Carbomethoxy-2-oxo-bicyclo[3.1.0]hexan (187)¹⁰²⁾

0,5g (27,5mmol) 2-Diazo-3-oxo-6-heptensäuremethylester wurde in 10ml absolutem Benzol gelöst, mit 0,1g wasserfreiem CuSO_4 versetzt und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt.

Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionsmischung abfiltriert und ein Teil der Rohlösung, die 80% Bicyclus (187) und 20% nicht umgesetzte Diazoverbindung enthielt, durch HPLC getrennt.

HPLC: n-Pentan/Ether = 60:40 ; 6ml/min

Retentionszeiten: I. 10min Diazoverbindung

II. 30min Bicyclus

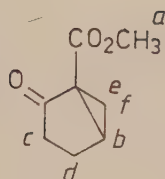
zu II.:

AGC: 20m OV17 120°C 14,5min

IR (CDCl_3):

2940, 1750, 1710, 1430, 1360, 1320, 1265, 1220, 1150, 1080, 1020, 880, 650

$^1\text{H-NMR}$ (80MHz, CDCl_3):



ppm	Integral	Form	Kopplung (Hz)	Zuordnung
3,7	3	s		a
2,45-2,8	1	m		b
1,9-2,35	5	m		c,d,e
1,4	1	t	ef;bf 5/5	f

6. Literaturverzeichnis

Es werden die folgenden Abkürzungen verwendet:

JACS : Journal of the American Chemical Society
JOC : Journal of Organic Chemistry
JCS : Journal of the Chemical Society
Ber. : Chemische Berichte
Ann. : Liebigs Annalen der Chemie
TH : Tetrahedron
THL : Tetrahedron Letters

- 1a) W.Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press,
New York 1971
- b) W.Kirmse, Carbene, Carbenoide und Carbenanalogue, Verlag
Chemie, Weinheim 1969
- c) M.Jones jr., R.A.Moss, Carbenes, Wiley, New York 1973
- 2) G.A.Olah, P.v.R.Schleyer, Carbonium Ions, Wiley,
New York 1970
- 3) A.M.Trozzolo, Acc.Chem.Res. 1, 329 (1968)
- 4a) A.M.Trozzolo, R.W.Murray, E.Wassermann, JACS 84,
4990 (1962)
- b) J.Higuchi, J.Chem.Phys. 39, 1339 (1963)
- 5) R.Hoffmann, G.D.Zeiss, G.W.Van Dine, JACS 90, 1485 (1968)
- 6a) R.K.Lengel, R.N.Zarc, JACS 100, 7495 (1978)
- b) C.W.Bauschlichter, I.Shavitt, JACS 100, 739 (1978)
- c) B.C.Roos, R.M.Siegbahn, JACS 99, 7718 (1977)
- d) J.F.Harrison, Acc.Chem.Res. 7, 378 (1978)
- 7a) L.Radom, H.F.Schaefer, M.A.Vincent, Nouv.J.Chim. 4, 411
(1980)
- b) R.Noyori, M.Yamakawa, W.Ando, Bull.Chem.Soc.Jpn. 51,
811 (1978)
- 8a) K.B.Eisenenthal, N.J.Turro, M.Aikawa, J.A.Butcher jr.,
C.Dupuy, G.Hefferon, W.Hetherington, G.M.Korenowski,
M.J.McAuliffe, JACS 102, 6563 (1980)
- b) D.Griller, A.S.Nazran, J.C.Scaiano, JACS 106, 198 (1984)

- c) K.B.Eisenthal, N.J.Turro, E.V.Sitzmann, I.R.Gould, G.Hefferon, J.Langan, Y.Cha, TH 41, 1543 (1985)
- d) C.Dupuy, G.M.Korenowski, M.J.McAuliffe, W.M.Hetherington K.B.Eisenthal, Chem.Phys.Letters 77, 272 (1981)
- 9) D.Bethell, G.Stevens, P.Tickle, Chem.Comm. 1970, 792
- 10) G.L.Closs, D.E.Rabinow, JACS 98, 8190 (1976)
- 11) S.C.Lapin, B.E.Brauer, G.B.Schuster, JACS 106, 2092 (1984)
- 12) N.J.Turro, TH 38, 809 (1982)
- 13) D.Griller, M.Majewski, W.G.McGimpsey, A.S.Nazran, J.C.Scaiano, JOC 53, 1550 (1988)
- 14) R.J.M.Anderson, B.E.Kohler, J.Chem.Phys. 65, 2451 (1976)
- 15) P.B.Grasse, B.E.Brauer, J.J.Zupancic, W.J.Kaufmann, G.B.Schuster, JACS 105, 6833 (1983)
- 16) C.A.Hutchison, G.A.Pearson, J.Chem.Phys. 47, 520 (1967)
- 17) D.Griller, L.Hadel, A.S.Nazran, M.S.Platz, P.C.Wong, T.G.Savino, J.C.Scaiano, JACS 106, 2227 (1984)
- 18) P.B.Grasse, J.J.Zupancic, S.C.Lapin, M.P.Hendrich, G.B.Schuster, JOC 50, 2352 (1985)
- 19a) P.S.Skell, R.C.Woodworth, JACS 78, 4496 (1956)
- b) P.S.Skell, R.C.Woodworth, JACS 81, 3383 (1959)
- 20) D.M.Lemal, F.M.Menger, R.L.Clark, JACS 85, 2529 (1963)
- 21a) W.Kirmse, Ann. 666, 9 (1963)
- b) D.Bethell, A.R.Newall, D.Whittaker, JCS (B) 1971, 23
- 22) D.Bethell, R.D.Howard, JCS (B) 1969, 745
- 23) E.Ritzer, Dissertation, Bochum 1985
- 24) G.Hömlberger, Dissertation, Bochum 1986
- 25) K.Friedrich, Dissertation, Bochum 1983
- 26a) T.A.Baer, C.D.Gutsche, JACS 93, 5180 (1971)
- b) C.D.Gutsche, G.L.Bachman, R.S.Coffey, TH 18, 617 (1962)
- 27) S.Kopannia, Diplomarbeit, Bochum 1986
- 28) P.D.Magnus, M.S.Nobbs, Synth.Comm. 10, 273 (1980)
- 29) J.R.Holum, D.Jorenby, P.Mattison, JOC 29, 769 (1964)
- 30) S.Bazu, A.Couture, Can.J.Chem. 59, 246 (1981)
- 31) A.I.Meyers, E.M.Smith, M.S.Ao, JOC 38, 2129 (1973)
- 32) A.Smith, B.Toder, JACS 103, 1996 (1981)
- 33) Y.S.Cheng, E. von Rudloff, Photochemistry 9, 2517 (1970)

- 34) P.J.Patel, M.F.H.Howden, J.D.Roberts, JACS 85, 3218 (1963)
- 35) R.Knorr, E.Lattke, Ber. 114, 2116 (1981)
- 36) J.Farkas, P.Kourum, F.Scram, Chem.Listy 52, 688 (1958)
- 37) H.E.Zimmerman, P.Baekstrom, T.Johnson, D.W.Kurtz, JACS 96, 1459 (1974)
- 38) DMS UV-Atlas Org.Verb., Verlag Chemie, Weinheim 1966, D11/9
- 39) C.H. De Puy, O.L.Chapman, Molekülreaktionen und Photochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1977
- 40a) H.Yomioka, S.Suzuki, Y.Izawa, JACS 104, 3156 (1982)
- b) X.Creary, JACS 102, 1611 (1980)
- 41) W.R.Bamford, T.S.Stevens, JCS 1952, 4734
- 42) G.von Eünau, T.Wolff, Photochemie, Verlag Chemie, Weinheim 1987, S.205
- 43) W.Kirmse, H.J.Schladetsch, H.W.Bücking, Ber. 99, 2579 (1966)
- 44) W.Kirmse, D.Graßmann, Ber. 99, 1746 (1966)
- 45) W.Kirmse, G.Wächtershäuser, TH 22, 63 (1966)
- 46) W.Kirmse, J.Streu, Ber. 117, 3490 (1984)
und dort zitierte Literatur
- 47a) H.E.Zimmermann, A.P.Kamath, JACS 110, 900 (1988)
- b) R.A.Keppel, R.G.Bergman, JACS 94, 1348 (1972)
- 48a) P.Kurtz, Ann. 631, 40 (1960)
- b) C.A.Tolman, W.L.Seidel, J.D.Drulliner, P.J.Domaille, Organometallic 3, 33 (1984)
- 49) A.J.A.van der Weerd, H.Cerfontain, JCS Perkin Trans.II, 592 (1980)
- 50) R.Y.Levina, A.S.Kozmin, Z.A.Lysenko, Zh.Org.Khim. 13, 63 (1977)
- 51a) C.R.Hauser, W.J.Humphlett, M.J.Weiss, JACS 70, 426(1947)
- b) R.A.Benkésér, M.P.Siklosi, E.C.Mozdzen, JACS 100, 2134 (1978)
- 52) G.D.Hartman, W.Halczenko, T.Phillips, JOC 50, 2427(1985)
- 53) T.Shono, I.Nishiguchi, T.Komamura, K.Fujita, THL 49, 4327 (1977)
- 54) H.J.Reich, K.S.Shah, JACS 101, 6648 (1979)
- 55) E.V.Dehmlow, M.Lissel, THL 48, 1783 (1976)

- 56) I.Artaud, G.Torossian, P.Viout, TH 41, 5031 (1985)
- 57a) P.K.Freeman, R.S.Raghvahan, D.G.Kuper, JOC 42, 5188 (1977)
- b) P.K.Freeman, T.S.Hardy, D.G.Kuper, R.S.Raghvahan, JOC 42, 3882 (1977)
- 58) M.Pohmakotr, D.Seebach, Angew.Chem. 89, 333 (1977)
- 59) D.Seebach, Synthesis 1969, 17
- 60) P.J.Ashworth, G.H.Witham, M.C.Whiting, JCS 1957, 4633
- 61) A.Padwa, A.Rodriguez, M.Tohidi, T.Fukunage, JACS 105, 933 (1983)
- 62) N.J.Turro, Y.Cha, I.R.Gould, JACS 109, 2101 (1987)
- 63) H.Philip, J.Keating, THL 1961, 523
- 64) N.J.Turro, Molecular Photochemistry, Benjamin, New York 1967, S.107
- 65) H.Tomioka, K.Tabayashi, Y.Ozaki, Y.Izawa, TH 41, 1435 (1985)
- 66) T.G.Savino, V.P.Senthinathan, M.S.Platz, TH 42, 2167 (1986)
- 67) F.Bohlmann, F.Stöhr, L.Staffeldt, Ber. 111, 3146 (1978)
- 68) T.J.Blacklock, A.S.Kende, Org.Synth. 60, 6 (1981)
- 69) A.Padwa, T.Caruso, S.Nahm, A.Rodriguez, JACS 104, 2865 (1982)
- 70) J.L.Charlton, G.J.Williams, G.N.Lypka, Can.J.Chem. 58, 1271 (1980)
- 71a) G.G.Smith, K.J.Voorhees, JOC 35, 2184 (1970)
- b) E.N.Marvell, T.Li, JACS 100, 883 (1978)
- 72a) R.Noyori, TH 37, 3899 (1981)
- b) H.Sakurai, K.Sasaki, A.Hosomi, THL 22, 745 (1981)
- 73) G.Frenking, J.Schmidt, TH 40, 2123 (1984)
- 74a) J.A.Altmann, I.G.Csizmadia, K.Yates, JACS 96, 4196 (1974) und JACS 97, 5217 (1975)
- b) M.C.Pirrung, J.R.Hwu, THL 24, 565 (1983)
- c) Y.Yamamoto, I.Moritani, TH 26, 1235 (1970)
- 75) H.Tomioka, Y.Ozaki, Y.Izawa, TH 41, 4987 (1985)
- 76) H.G.O.Becker, Einführung in die Photochemie, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1983, S.178
- 77) M.S.Baird, S.R.Buxton, M.Mitra, THL 23, 2701 (1982)

- 78a) S.Konstantinovic, Dissertation, Bochum 1971
- b) B.Bogdanovic, S.Konstantinovic, Synthesis 1972, 481
- 79a) E.Wenkert, M.H.Lettin, E.L.Michelotti,
JCS Chem.Comm. 1984, 617
- b) M.Schlosser, K.F.Christmann, Ang.Chem. 78, 115 und 677
(1966)
- 80) S.Sarel, R.Ben-Shoshan, B.Kirson, JACS 87, 2517 (1965)
- 81) I.Ganboa, J.M.Aizpurua, C.Palomo, J.Chem.Res., Synop. 3,
92 (1984)
- 82) E.Vedejs, J.M.Dolphin, W.T.Stolle, JACS 101, 249 (1979)
- 83) E.M.La Combe, B.Stewart, JACS 83, 3457 (1961)
- 84) R.O.Roblin, D.Davidson, JACS 57, 151 (1935)
- 85) H.R.Nace, JACS 81, 5428 (1959)
- 86) D.W.Brown, M.E.Hendrick, M.Jones jr., THL 40, 3951
(1973)
- 87) R.J.McMahon, O L.Chapman, JACS 109, 683 (1987)
- 88) T.Miyashi, Y.Nishizawa, Y.Fuji, JACS 108, 1617 (1986)
- 89) Y.Li, G.B.Schuster, JOC 51, 3804 (1986)
- 90) K.Antczak, Can.J.Chem. 62, 834 (1984)
- 91) A.Padwa, D.Eastman, JACS 91, 462 (1969)
- 92a) A.Viola, S.Madison, THL 51, 4495 (1977)
- b) C.Prevost, P.Miginiac, Bull.Soc.Chim.Fr. IV, 2485 (1964)
- c) R.H.Shapiro, THL 3, 345 (1968)
- 93) W.Bernlöhrr, H.D.Beckhaus, H.J.Lindner, C.Rüchardt,
Ber. 117, 3303 (1984)
- 94a) S.Fujita, Y.Hagashi, H.Nozaki, Bull.Chem.Soc.Jpn. 44,
1970 (1971)
- b) Y.S.Shabarov, T.P.Surikova, E.G.Treshchova,
Vestn.Mosk.Univ. Ser.II 22, 79 (1967)
- 95a) H.E.Simmons, T.L.Cairns, S.A.Vladuchick, C.M.Hoiness,
Org.React. 20, 83 (1973)
- b) R.J.Rawson, I.T.Harrison, JOC 35, 2057 (1970)
- 96) E.Blasius, R.A.Rausch, Ber. 117, 1113 (1984)
- 97a) T.Van Auken, K.L.Rinehart jr., JACS 84, 3736 (1962)
- b) R.Hoffmann, JACS 90, 1475 (1968)
- c) R.Moore, A.Mishra, R.J.Crawford, Can.J.Chem. 46, 3305
(1968)
- 98) A.Padwa, H.Ku, JOC 45, 3756 (1980)

- 99a) C.Dietrich-Buchecker, M.Franck-Neumann, TH 33, 745 und 751 (1977)
- b) M.Franck-Neumann, C.Buchecker, THL 31, 2659 (1969)
- 100) S.N.Huckin, L.Weiler, JACS 96, 1082 (1974)
- 101a) M.Regitz, Ber. 99, 3128 (1966)
- b) D.F.Taber, J.C.Amedio, R.G.Sherrill, JOC 51, 3382 (1986)
- 102) K.Kondo, E.Hiro, D.Tunemoto, THL 49, 4489 (1976)
- 103a) L.Wolff, Ann. 325, 129 (1902)
- b) L.Wolff, Ann. 394, 23 (1912)
- 104) A.P.Marchand, N.MacBrockway, Chem.Rev. 74, 431 (1974)
- 105a) F.Kaplan, M.L.Mitchell, THL 51, 759 (1979)
- b) F.Kaplan, G.K.Meloy, JACS 88, 950 (1966)
- 106a) B.M.Trost, JACS 88, 1587 (1966)
- und JACS 89, 138 (1967)
- b) A.Melzer, E.F.Jenny, THL 40, 4503 (1968)
- 107a) K.P.Zeller, Ber. 112, 678 (1979)
- b) H.Tomioka, H.Okuno, S.Kondo, Y.Izawa, JACS 102, 7125 (1980)
- 108) H.Chaimovich, R.J.Vaughan, F.H.Westheimer, JACS 90, 4088 (1968)
- 109) Y.Yukama, Y.Tsuno, T.Ibata, Bull.Chem.Soc.Jpn. 40, 2613 (1967)
- 110) R.S.Hutton, H.D.Roth, JACS 100, 4324 (1978)
- 111a) H.Tomioka, H.Okuno, Y.Izawa, JCS Perkin Trans.II, 1636 (1980)
- b) H.Tomioka, T.Miwa, S.Suzuki, Y.Izawa, Bull.Chem.Soc.Jpn. 53, 753 (1980)
- 112a) R.Alt, I.R.Gould, H.A.Staab, N.J.Turro, JACS 105, 2912 (1983) und JACS 106, 543 (1984)
- 113) H.D.Roth, Acc.Chem.Res. 10, 85 (1977)
- 114) Schott Glaswerke, Duran-Laborglas, Nr.5184, Mainz 1982
- 115) L.F.Tietze, T.Eicher, Reaktionen und Synthesen, G.Thieme Verlag, Stuttgart 1981, S.392
- 116) Autorenkollektiv, Organikum, Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1981, S.623
- 117) G.Wittig, U.Schöllkopf, Ber. 87, 1318 (1954)

- 118a) U.Schöllkopf, Angew.Chem. 71, 260 (1959)
b) E.V.Dehmlow, S.Barahona-Naranjo, J.Chem.Res. 1981, 142
- 119) Autorenkollektiv, Organikum, Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1981, S.492
- 120) A.Maerker, Org.React. 14, 270 (1965)
- 121a) E.P.Pratt, J.F.von de Castle, JOC 26, 2973 (1961)
b) Houben Weil IV - Oxidation, G.Thieme Verlag, Stuttgart Methoden d. Org.Chem., S.489
- 122) Autorenkollektiv, Organikum, Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1981, S.655
- 123) Autorenkollektiv, Organikum, Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1981, S.672
- 124) W.Kirmse, B.G.von Bülow, H.Schepp, Ann. 691, 41 (1966)
- 125) K.Freudenberg, F.Blümmel, Ann. 440, 52 (1924)
- 126) A.Jonczyk, J.Wlostowska, Synth.Comm. 8, 569 (1978)
- 127) Ich danke Herrn W.Konrad für die Bereitstellung dieser Substanzen.
- 128) G.L.Closs, R.A.Moss, JACS 86, 4042 (1964)
- 129) F.C.Whitmore, C.A.Weisgerber, A.C.Shabica, JACS 65, 1469 (1943)
- 130) J.L.Derocque, F.B.Sunderman, N.Youssif, M.Hannack, Ann. 1973, 429
- 131) W.Kirmse, K.H.Pook, Ber. 98, 4022 (1965)
- 132) H.Kühne, Diplomarbeit, Bochum (1987)
- 133) S.Watanabe, K.Suga, Y.Yamaguchi, J.Appl.Chem.Biotechnol. 22, 43 (1972)
- 134) M.S.Newman, A.Arkill, T.Fukunaga, JACS 82, 2498 (1960)
- 135) T.Hase, Synthesis 1980, 36
- 136) T.Curtius, J.prakt.Chem. 125, 303 (1930)
- 137) L.S.Hegedus, R.E.Williams, M.A.McGuire, JACS 102, 4973 (1980)
- 138) Y.Yamamoto, I.Moritani, TH 26, 1235 (1970)

Herrn Dr. F. Scheidt und Herrn H. Raskopf danke ich für die Unterstützung bei gaschromatographischen Problemen.

Herrn Dr. R. Siegfried danke ich für die wertvolle Hilfe bei HPLC-Trennungen.

Herrn Dr. W. Dietrich und seinen Mitarbeitern danke ich für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren.

Frau G. Diehr danke ich für die unermüdliche Reinigung von Laborgeräten.

Zuletzt danke ich allen jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Lehrstuhls, die mich in irgendeiner Form unterstützten und zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beitrugen.

LEBENS LAUF:

Name: Siegfried Kopannia

Geburtstag,
Geburtsort: 14. März 1959 in Gelsenkirchen

Eltern: Helmut und Regine Kopannia, geb. Klann

Familienstand: verheiratet

Schul Ausbildung: April 1965 bis Februar 1967
Don Bosco Schule Gelsenkirchen

Februar 1967 bis August 1968
Canisius Schule Gelsenkirchen

September 1968 bis Juli 1969
Hauptschule am Hagemannshof Gelsenkirchen

September 1969 bis Juni 1978
Schalker Gymnasium Gelsenkirchen
Abitur: 8. Juni 1978

Wehrdienst: Juli 1978 bis September 1979

Chemie-Studium: Ruhr-Universität Bochum

Immatrikulation: 22. August 1979
Vordiplom: 01. Oktober 1982
Diplom: 07. Februar 1986

wiss. Hilfskraft seit April 1986

